



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I660778 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：104123690

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 22 日

(51)Int. Cl. : **B01J31/22 (2006.01)****C08F4/80 (2006.01)****C08G64/34 (2006.01)**

(30)優先權：2014/07/22 英國 1412990.2

2014/07/22 英國 1412992.8

2014/07/22 英國 1412986.0

(71)申請人：英商伊康尼克科技有限公司 (英國) ECONIC TECHNOLOGIES LTD (GB)
英國

(72)發明人：奇渥史 柯林 KEYWORTH, COLIN (GB)；查普曼 安卓 CHAPMAN, ANDREW (GB)；查特瑞 安東尼 CHARTOIRE, ANTHONY (GB)；胡利斯 艾馬 HOLLIS, EMMA (GB)；坎伯 麥可 KEMBER, MICHAEL (GB)；威廉斯 查洛特 WILLIAMS, CHARLOTTE (GB)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

EP 2285490B1

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：項 圖式數： 共頁

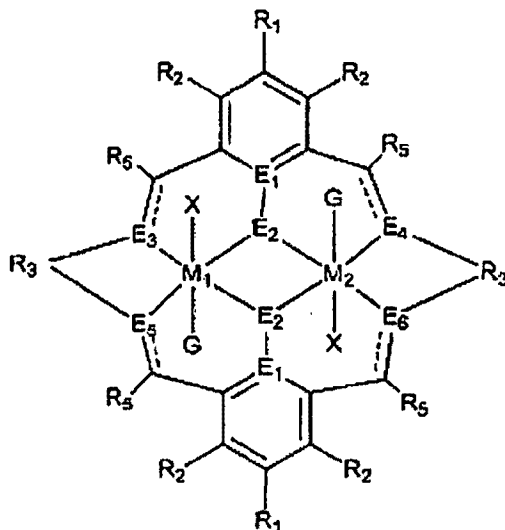
(54)名稱

催化劑

CATALYSTS

(57)摘要

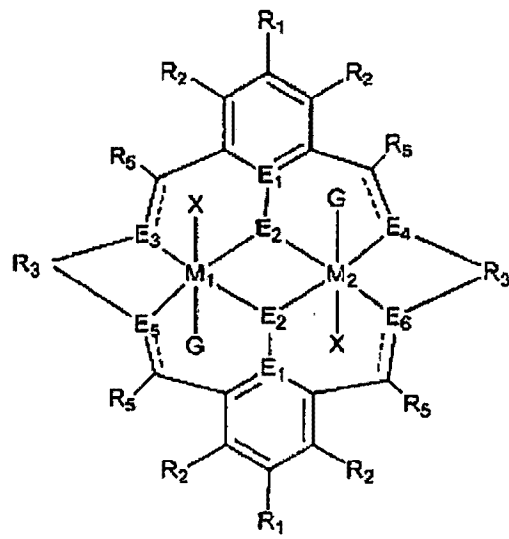
本發明係關於用於聚合二氧化碳與環氧化物、交酯及/或內酯及/或環氧化物與酸酐之聚合催化劑，及包含此等催化劑之系統的領域。該催化劑具有式(I)：



(I)

其中 M₁ 或 M₂ 中之至少一者選自 Ni(II)及 Ni(III)-X。亦描述一種使二氧化碳與環氧化物；環氧化物與酸酐；及/或交酯及/或內酯在該催化劑存在下反應之方法。

The present invention relates to the field of polymerisation catalysts, and systems comprising these catalysts for polymerising carbon dioxide and an epoxide, a lactide and/or lactone, and/or an epoxide and an anhydride. The catalyst is of formula (I);



(I)

wherein at least one of M₁ or M₂ is selected from Ni(II) and Ni(III)-X. A process for the reaction of carbon dioxide with an epoxide; an epoxide and an anhydride; and/or a lactide and/or a lactone in the presence of the catalyst is also described.

指定代表圖：

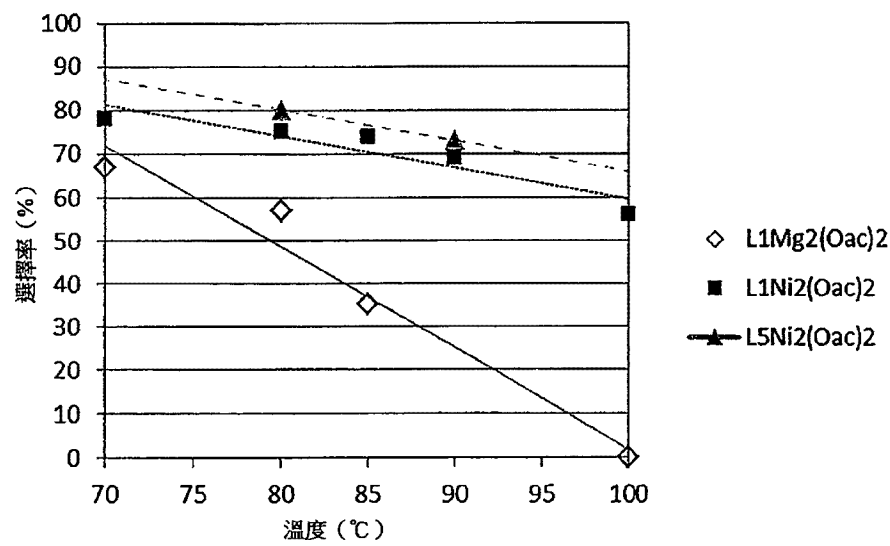
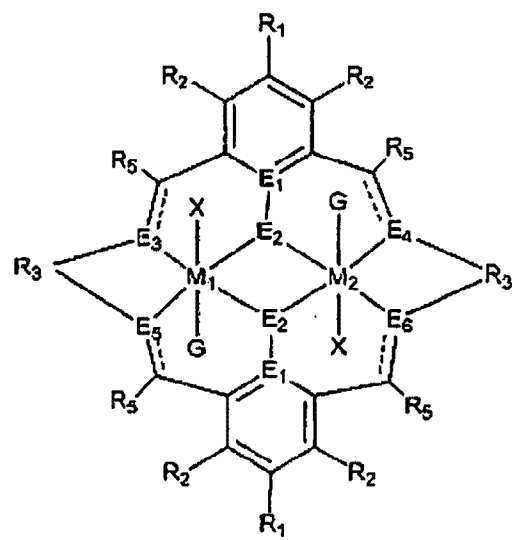


圖 1

特徵化學式：



(I)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

催化劑

Catalysts

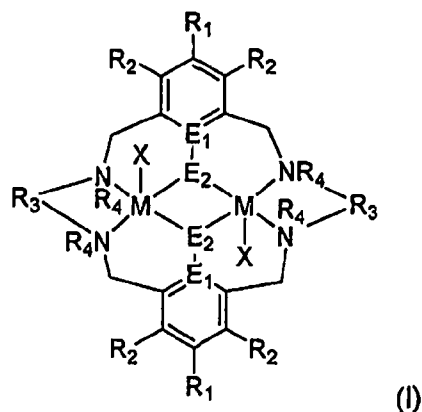
【技術領域】

【0001】 本發明係關於用於聚合二氧化碳及環氧化物、交酯及/或內酯及/或環氧化物及酸酐之聚合催化劑，及包含該等催化劑之系統的領域。

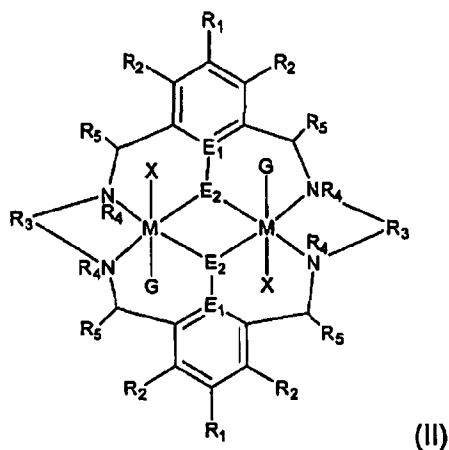
【先前技術】

【0002】 與消耗石油資源相關之環境及經濟擔憂已觸發在化學轉化二氧化碳(CO₂)，以使其能夠用作可再生碳源中增長的興趣。CO₂儘管具有低反應性，仍為高度有吸引力的碳原料，因為其廉價、幾乎無毒、在高純度下大量可獲得且無害。因此，CO₂可為許多製程中諸如一氧化碳、光氣或其他石化原料之物質之有前景的替代品。CO₂之開發應用中之一者為與環氧化物共聚以產生脂族聚碳酸酯。開發使得此類方法合算的有效催化劑為持續研究之主題。

【0003】 在 WO2009/130470 (其內容以全文引用的方式併入本文中) 中，描述環氧化物與 CO₂ 使用由式 (I) 表示之類別之催化劑之共聚合：



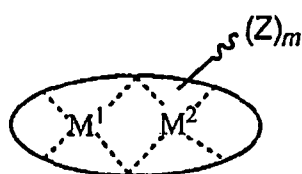
【0004】 WO2013/034750（其內容以全文引用的方式併入本文中）揭示環氧化物與 CO_2 在鏈轉移劑存在下，使用由式（II）表示之類別之催化劑之共聚合：



【0005】 測試根據上文式（I）及式（II）之各種化合物催化不同環氧化物與二氧化碳之間的反應之能力。在 WO2009/130470 及 WO2013/034750 中，M 均指定為選自 Zn(II) 、 Cr(II) 、 Co(II) 、 Mn(II) 、 Mg(II) 、 Fe(II) 、 Ti(II) 、 Cr(III)-X 、 Co(III)-X 、 Mn(III)-X 、 Fe(III)-X 、 Ca(II) 、 Ge(II) 、 Al(III)-X 、 Ti(III)-X 、 V(III)-X 、 Ge(IV)-(X)_2 或 Ti(IV)-(X)_2 。

【0006】 在用於先前技術之共聚反應之環氧化物中，環氧環己烷（CHO）受到特殊關注，因為產物聚(環己烯碳酸酯)（PCHC）顯示高玻璃轉化溫度及合理的拉伸強度。環氧乙烷、環氧丙烷及環氧丁烷亦受到關注，因為其產生具有適用於許多應用，例如膜之彈性特性的聚合物（聚伸烷基碳酸酯，諸如 PPC）。

【0007】 WO2012/037282 揭示一種下式之催化劑：

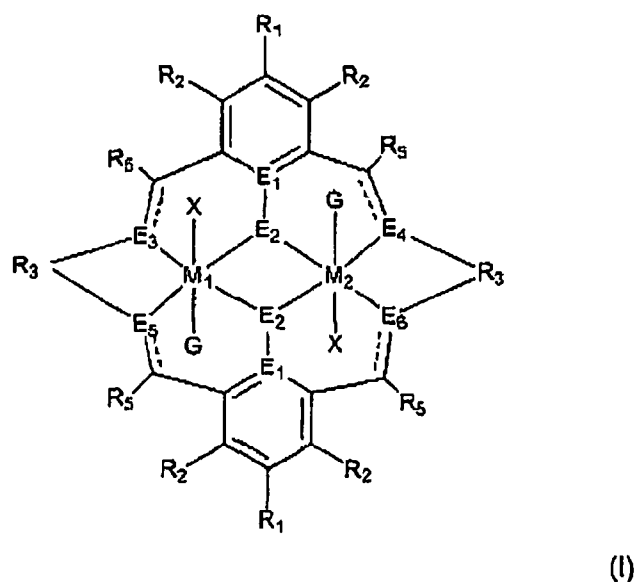


【0008】 WO2012/037282 指示此等化合物可適用於環氧化物與 CO_2 之共聚合。WO2012/037282 陳述 M_1 及 M_2 可為任何金屬原子。然而，此等複合物未經測試以確定何等（若存在）具有所需催化活性。

【0009】 本發明人現已出人意料地發現具有至少一個鎳金屬中心之雙金屬催化劑作為聚合催化劑時具活性。特定言之，本發明人已發現具有至少一個鎳金屬中心，且較佳具有兩個鎳金屬中心之雙金屬催化劑就活性及/或選擇率而言比此項技術中先前揭示之催化劑更佳。特定言之，本發明之催化劑具有關於二取代之內消旋-環氧化物（例如環氧環己烷）及單取代之環氧化物（例如環氧丙烷）提高之活性，且另外具有對於單取代之環氧化物提高之選擇率。

【發明內容】

【0010】 根據本發明之一第一態樣，提供一種式 (I) 催化劑：



其中：

M_1 及 M_2 獨立地選自 Zn(II) 、 Cr(II) 、 Co(II) 、 Cu(II) 、 Mn(II) 、 Mg(II) 、 Ni(II) 、 Fe(II) 、 Ti(II) 、 V(II) 、 Cr(III)-X 、 Co(III)-X 、 Mn(III)-X 、 Ni(III)-X 、 Fe(III)-X 、

Ca(II)、Ge(II)、Al(III)-X、Ti(III)-X、V(III)-X、Ge(IV)-(X)₂或Ti(IV)-(X)₂；

其中 M₁ 或 M₂ 中之至少一者選自 Ni(II)及 Ni(III)-X；

R₁ 及 R₂ 獨立地選自氫、鹵化物、硝基、腈基、亞胺、胺、醚基、矽烷基、矽烷基醚基、亞砷基、磺醯基、亞磺酸酯基或炔化物基或視情況經取代烷基、烯基、炔基、鹵烷基、芳基、雜芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、脂環基或雜脂環基；

R₃ 獨立地選自視情況經取代伸烷基、伸烯基、伸炔基、伸雜烷基、伸雜烯基、伸雜炔基、伸芳基、伸雜芳基或伸環烷基，其中伸烷基、伸烯基、伸炔基、伸雜烷基、伸雜烯基及伸雜炔基可視情況間雜有芳基、雜芳基、脂環基或雜脂環基；

R₅ 獨立地選自 H 或視情況經取代脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基、雜芳基、烷基雜芳基或烷芳基；

E₁ 為 C，E₂ 為 O、S 或 NH，或 E₁ 為 N 且 E₂ 為 O；

E₃、E₄、E₅ 及 E₆ 選自 N、NR₄、O 及 S，其中當 E₃、E₄、E₅ 或 E₆ 為 N 時， ----- 為 ===== ，且其中當 E₃、E₄、E₅ 或 E₆ 為 NR₄、O 或 S 時， ----- 為 ----- ；R₄ 獨立地選自 H 或視情況經取代脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基、雜芳基、烷基雜芳基或烷芳基；

X 獨立地選自 OC(O)R_x、OSO₂R_x、OSOR_x、OSO(R_x)₂、S(O)R_x、OR_x、亞磷酸酯、鹵化物、硝酸酯、羥基、碳酸酯、胺基、硝基、醯胺基或視情況經取代脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基；

R_x 獨立地為氫或視情況經取代脂族基、鹵脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基、烷基芳基或雜芳基；且

G 不存在或獨立地選自中性或陰離子供體配位體，該配位體為路易斯鹼（Lewis base）。

【0011】 在本發明之第二態樣中，提供一種在根據第一態樣之催化劑存在下，視情況在鏈轉移劑存在下，使（i）二氧化碳與環氧化物，（ii）酸酐及環氧化物及/或（iii）交酯及/或內酯反應之方法。

【0012】 本發明之第三態樣提供一種本發明之第二態樣之方法之產物。

【0013】 在另一態樣中，本發明延伸至製備根據第一態樣及/或如本文中所定義之配位體、複合物及催化劑之方法。

【圖式簡單說明】

現將參看隨附實施例及圖式描述本發明之具體實例，在圖式中：

圖 1 顯示各種催化劑之選擇率。

圖 2 顯示各種催化劑之活性。

圖 3 為圖 2 之特寫。

【實施方式】

定義

【0014】 出於本發明之目的，脂族基為可為直鏈或分支鏈且可完全飽和，或含有一或多個不飽和單元，但並非芳族基之烴部分。術語「不飽和」意謂具有一或多個雙鍵及/或參鍵之部分。術語「脂族基」因此意欲涵蓋烷基、烯基或炔基及其組合。脂族基較佳為 C_{1-20} 脂族基，亦即具有 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 或 20 個碳

原子之脂族基。較佳地，脂族基為 C_{1-15} 脂族基，更佳 C_{1-12} 脂族基，更佳 C_{1-10} 脂族基，甚至更佳 C_{1-8} 脂族基，諸如 C_{1-5} 脂族基。

【0015】 烷基較佳為「 C_{1-20} 烷基」，亦即為具有 1 至 20 個碳之直鏈或分支鏈之烷基。烷基因此具有 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 或 20 個碳原子。較佳地，烷基為 C_{1-15} 烷基，較佳 C_{1-12} 烷基，更佳 C_{1-10} 烷基，甚至更佳 C_{1-8} 烷基，甚至更佳 C_{1-6} 烷基。特定言之，「 C_{1-20} 烷基」之實例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基、正二十烷基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、1-乙基-2-甲基丙基、1,1,2-三甲基丙基、1-乙基丁基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、2-甲基戊基、3-甲基戊基及其類似基團。

【0016】 烯基及炔基較佳分別為「 C_{2-20} 烯基」及「 C_{2-20} 炔基」，更佳「 C_{2-15} 烯基」及「 C_{2-15} 炔基」，甚至更佳「 C_{2-12} 烯基」及「 C_{2-12} 炔基」，甚至更佳「 C_{2-10} 烯基」及「 C_{2-10} 炔基」，甚至更佳「 C_{2-8} 烯基」及「 C_{2-8} 炔基」，最佳「 C_{2-6} 烯基」及「 C_{2-6} 炔基」。

【0017】 雜脂族基（包括雜烷基、雜烯基及雜炔基）為如上文所述之脂族基，其另外含有一或多個雜原子。雜脂族基因此較佳含有 2 至 21 個原子，較佳 2 至 16 個原子，更佳 2 至 13 個原子，更佳 2 至 11 個原子，更佳 2 至 9 個原子，甚至更佳 2 至 7 個原子，其中至少一個原子為碳原子。尤其

較佳的雜原子選自 O、S、N、P 及 Si。當雜脂族基具有兩個或兩個以上雜原子時，雜原子可相同或不同。

【0018】 脂環基為具有 3 至 20 個碳原子之飽和或部分不飽和環狀脂族單環或多環（包括稠合、橋聯及螺稠合）環系統，亦即具有 3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 或 20 個碳原子之脂環基。較佳地，脂環基具有 3 至 15 個，更佳 3 至 12 個，甚至更佳 3 至 10 個，甚至更佳 3 至 8 個碳原子，甚至更佳 3 至 6 個碳原子。術語「脂環基」涵蓋環烷基、環烯基及環炔基。應瞭解，脂環基可包含攜有一或多個鍵聯或非鍵聯烷基取代基，諸如-CH₂-環己基之脂環。特定言之，C₃₋₂₀ 環烷基之實例包括環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、金剛烷基及環辛基。

【0019】 雜脂環基為如上文所定義之脂環基，其除碳原子以外具有一或多個環雜原子，該一或多個環雜原子較佳選自 O、S、N、P 及 Si。雜脂環基較佳含有一至四個雜原子，其可相同或不同。雜脂環基較佳含有 5 至 20 個原子，更佳 5 至 14 個原子，甚至更佳 5 至 12 個原子。

【0020】 芳基為具有 5 至 20 個碳原子之單環或多環環系統。芳基較佳為「C₆₋₁₂ 芳基」且為由 6、7、8、9、10、11 或 12 個碳原子構成之芳基且包括稠環基，諸如單環環基，或雙環環基及其類似基團。特定言之，「C₆₋₁₀ 芳基」包括苯基、聯苯基、茚基、萘基或蒽基及其類似基團。應注意，諸如茚滿及四氫萘之稠環亦包括於芳基中。

【0021】 雜芳基為除碳原子以外具有一至四個較佳選自 O、S、N、P 及 Si 之環雜原子之芳基。雜芳基較佳具有 5 至 20 個，更佳 5 至 14 個環原子。特定言之，雜芳基之實例包括吡啶、咪唑、甲基咪唑及二甲胺基吡啶。

【0023】術語「鹵化物」或「鹵素」可互換使用且如本文所用，意謂氟原子、氯原子、溴原子、碘原子及其類似者，較佳氟原子、溴原子或氯原子，且更佳氟原子。

【0025】 烷氧基較佳為「C₁₋₂₀ 烷氧基」，更佳「C₁₋₁₅ 烷氧基」，更佳「C₁₋₁₂ 烷氧基」，更佳「C₁₋₁₀ 烷氧基」，甚至更佳「C₁₋₈ 烷氧基」，甚至更佳「C₁₋₆ 烷氧基」且分別為鍵結至先前定義之 C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₁₅ 烷基、C₁₋₁₂ 烷基、C₁₋₁₀ 烷基、

C₁₋₈ 烷基或 C₁₋₆ 烷基之氧基。特定言之，「C₁₋₂₀ 烷氧基」之實例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、異戊氧基、第二戊氧基、正己氧基、異己氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、正壬氧基、正癸氧基、正十一烷氧基、正十二烷氧基、正十三烷氧基、正十四烷氧基、正十五烷氧基、正十六烷氧基、正十七烷氧基、正十八烷氧基、正十九烷氧基、正二十烷氧基、1,1-二甲基丙氧基、1,2-二甲基丙氧基、2,2-二甲基丙氧基、2-甲基丁氧基、1-乙基-2-甲基丙氧基、1,1,2-三甲基丙氧基、1,1-二甲基丁氧基、1,2-二甲基丁氧基、2,2-二甲基丁氧基、2,3-二甲基丁氧基、1,3-二甲基丁氧基、2-乙基丁氧基、2-甲基戊氧基、3-甲基戊氧基及其類似基團。

【0026】 芳氧基較佳為「C₅₋₂₀ 芳氧基」，更佳「C₆₋₁₂ 芳氧基」，甚至更佳「C₆₋₁₀ 芳氧基」，且分別為鍵結至先前定義之 C₅₋₂₀ 芳基、C₆₋₁₂ 芳基或 C₆₋₁₀ 芳基之氧基。

【0027】 烷硫基較佳為「C₁₋₂₀ 烷硫基」，更佳「C₁₋₁₅ 烷硫基」，更佳「C₁₋₁₂ 烷硫基」，更佳「C₁₋₁₀ 烷硫基」，甚至更佳「C₁₋₈ 烷硫基」，甚至更佳「C₁₋₆ 烷硫基」，且分別為鍵結至先前定義之 C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₁₅ 烷基、C₁₋₁₂ 烷基、C₁₋₁₀ 烷基、C₁₋₈ 烷基或 C₁₋₆ 烷基之硫基（-S-）。

【0028】 芳硫基較佳為「C₅₋₂₀ 芳硫基」，更佳「C₆₋₁₂ 芳硫基」，甚至更佳「C₆₋₁₀ 芳硫基」，且分別為鍵結至先前定義之 C₅₋₂₀ 芳基、C₆₋₁₂ 芳基或 C₆₋₁₀ 芳基之硫基（-S-）。

【0029】 烷芳基較佳為「C₆₋₁₂ 芳基 C₁₋₂₀ 烷基」，更佳較佳「C₆₋₁₂ 芳基 C₁₋₁₆ 烷基」，甚至更佳「C₆₋₁₂ 芳基 C₁₋₆ 烷基」且為在任何位置鍵結至如上文所定義

之烷基之如上文所定義之芳基。烷芳基與分子之附接點可經由烷基部分，且因此較佳地，烷芳基為 $-\text{CH}_2\text{-Ph}$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ph}$ 。烷芳基亦可稱為「芳烷基」。

【0030】 矽烷基較佳為基團 $-\text{Si}(\text{R}_5)_3$ ，其中各 R_5 可獨立地為如上文所定義之脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基。在某些具體實例中，各 R_5 獨立地為未經取代脂族基、脂環基或芳基。較佳地，各 R_5 為選自甲基、乙基或丙基之烷基。

【0031】 矽烷基醚基較佳為基團 $\text{OSi}(\text{R}_6)_3$ ，其中各 R_6 可獨立地為如上文所定義之脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基。在某些具體實例中，各 R_6 可獨立地為未經取代脂族基、脂環基或芳基。較佳地，各 R_6 為視情況經取代苯基或選自甲基、乙基、丙基或丁基（諸如正丁基或第三丁基（tBu））之視情況經取代烷基。例示性矽烷基醚基包括 $\text{OSi}(\text{Me})_3$ 、 $\text{OSi}(\text{Et})_3$ 、 $\text{OSi}(\text{Ph})_3$ 、 $\text{OSi}(\text{Me})_2(\text{tBu})$ 、 $\text{OSi}(\text{tBu})_3$ 及 $\text{OSi}(\text{Ph})_2(\text{tBu})$ 。

【0032】 腈基（亦稱為氰基）為基團 CN 。

【0033】 亞胺基為基團 $-\text{CRNR}$ ，較佳基團 $-\text{CHNR}_7$ ，其中 R_7 為如上文所定義之脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基。在某些具體實例中， R_7 為未經取代脂族基、脂環基或芳基。較佳地， R_7 為選自甲基、乙基或丙基之烷基。

【0034】 炔化物基含有參鍵 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}_9$ ，較佳地，其中 R_9 可為氫、脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基。出於本發明之目的，當 R_9 為烷基時，參鍵可存在於沿烷基鏈之任何位置。在某些具體實例中， R_9 為未經取代脂族基、脂環基或芳基。較佳地， R_9 為甲基、乙基、丙基或苯基。

【0035】 胺基較佳為 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}_{10}$ 或 $-\text{N}(\text{R}_{10})_2$ ，其中 R_{10} 可為如上文所定義之脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、矽烷基、芳基或雜芳基。應瞭解，當胺基為 $\text{N}(\text{R}_{10})_2$ 時，各 R_{10} 基團可相同或不同。在某些具體實例中，各 R_{10} 獨立地為未經取代脂族基、脂環基、矽烷基或芳基。較佳地， R_{10} 為甲基、乙基、丙基、 SiMe_3 或苯基。

【0036】 醯胺基較佳為 $-\text{NR}_{11}\text{C}(\text{O})-$ 或 $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}_{11}-$ ，其中 R_{11} 可為如上文所定義之氫、脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基。在某些具體實例中， R_{11} 為未經取代脂族基、脂環基或芳基。較佳地， R_{11} 為氫、甲基、乙基、丙基或苯基。醯胺基可經氫、脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基封端。

【0037】 酯基較佳為 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}_{12}$ -或 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}_{12}-$ ，其中 R_{12} 可為如上文所定義之氫、脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基。在某些具體實例中， R_{12} 為未經取代脂族基、脂環基或芳基。較佳地， R_{12} 為氫、甲基、乙基、丙基或苯基。酯基可經氫、脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基封端。

【0038】 亞磺較佳為 $-\text{S}(\text{O})\text{R}_{13}$ 且磺醯基較佳為 $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}_{13}$ ，其中 R_{13} 可為如上文所定義之氫、脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基。在某些具體實例中， R_{13} 為未經取代脂族基、脂環基或芳基。較佳地， R_{13} 為氫、甲基、乙基、丙基或苯基。

【0039】 甲酸酯基較佳為 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}_{14}$ ，其中 R_{14} 可為如上文所定義之氫、脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基。在某些具體實例中， R_{14} 為未經取代脂族基、脂環基或芳基。較佳地， R_{14} 為氫、甲基、

乙基、丙基、丁基（例如正丁基、異丁基或第三丁基）、苯基、五氟苯基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、三氟甲基或金剛烷基。

【0040】 乙醯胺較佳為 $\text{MeC(O)N(R}_{15}\text{)}_2$ ，其中 R_{15} 可為如上文所定義之氫、脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基。在某些具體實例中， R_{15} 為未經取代脂族基、脂環基或芳基。較佳地， R_{15} 為氫、甲基、乙基、丙基或苯基。

【0041】 亞磷酸酯基較佳為基團 $\text{-OP(O)(R}_{16}\text{)}_2$ 或 $\text{-P(O)(OR}_{16}\text{)}$ ，其中各 R_{16} 獨立地選自如上文所定義之氫或脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基。在某些具體實例中， R_{16} 為脂族基、脂環基或芳基，其視情況經脂族基、脂環基、芳基或 C_{1-6} 烷氧基取代。較佳地， R_{16} 為視情況經取代之芳基或 C_{1-20} 烷基，更佳視情況經 C_{1-6} 烷氧基（較佳甲氧基）取代之苯基或未經取代 C_{1-20} 烷基（諸如己基、辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基）。

【0042】 亞磺酸酯基較佳為 -OSOR_{17} ，其中 R_{17} 可為如上文所定義之氫、脂族基、雜脂族基、鹵脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基。在某些具體實例中， R_{17} 為未經取代脂族基、脂環基或芳基。較佳地， R_{17} 為氫、甲基、乙基、丙基或苯基。

【0043】 碳酸酯基較佳為 OC(O)OR_{18} ，其中 R_{18} 可為氫、如上文所定義之脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基。在某些具體實例中， R_{18} 為視情況經取代之脂族基、脂環基或芳基。較佳地， R_{18} 為氫、

甲基、乙基、丙基、丁基（例如正丁基、異丁基或第三丁基）、苯基、五氟苯基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、三氟甲基、環己基、苯甲基或金剛烷基。

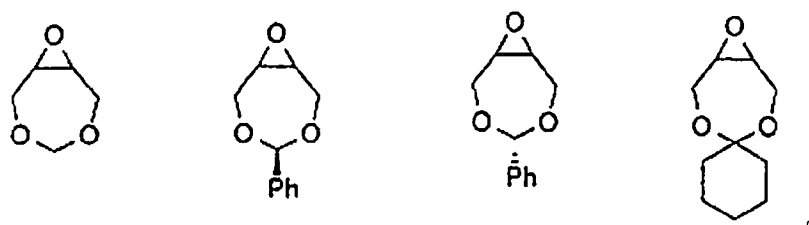
【0044】 應瞭解，當以上基團中之任一者存在於路易斯鹼 G 中時，一或多個額外 R 基團可按需要存在以使原子價完整。舉例而言，在胺基的情況下，額外 R 基團可存在以得到 $RNHR_{10}$ ，其中 R 為氫、如上文所定義之視情況經取代脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基。較佳地，R 為氫或脂族基、脂環基或芳基。

【0045】 脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基、雜芳基、鹵烷基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、烷芳基、矽烷基、矽烷基醚基、酯基、亞砷基、磺醯基、甲酸酯基、碳酸酯基、亞胺基、炔化物基、胺基、亞膦酸酯基、磺酸酯基或醯胺基中之任一者每當在以上定義中提及時，可視情況經鹵素、羥基、硝基、甲酸酯基、碳酸酯基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、雜芳氧基、烷芳基、胺基、醯胺基、亞胺基、腈基、矽烷基、矽烷基醚基、酯基、亞砷基、磺醯基、炔化物基、亞膦酸酯基、磺酸酯基或視情況經取代脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基（例如視情況經鹵素、羥基、硝基、碳酸酯、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、胺基、亞胺、腈、矽烷基、亞砷、磺醯基、亞膦酸酯、磺酸酯或炔化物取代）取代。

【0046】 應瞭解，儘管在式 (I) 中，基團 X 及 G 說明為與單一 M_1 或 M_2 金屬中心相關，一或多個 X 及 G 基團可在 M_1 與 M_2 金屬中心之間形成

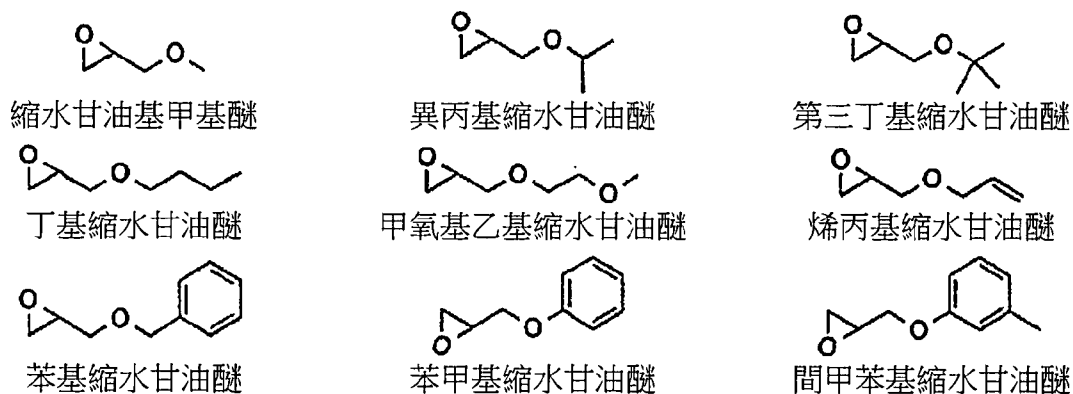
橋鍵。

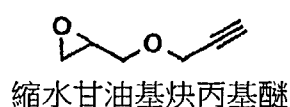
【0047】 出於本發明之目的，環氧化物基質不受限。術語環氧化物因此關於任何包含環氧部分之化合物。可用在本發明中之環氧化物之實例包括（但不限於）環氧環己烷、氧化苯乙烯、環氧丙烷、環氧丁烷、經取代環氧環己烷（諸如氧化檸檬烯、 $C_{10}H_{16}O$ 或 2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、 $C_{11}H_{22}O$ ）、環氧烷烴（諸如環氧乙烷及經取代環氧乙烷）或經取代或未經取代環氧乙烷（諸如環氧乙烷、表氯醇、2-(2-甲氧基乙氧基)甲基環氧乙烷（MEMO）、2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)甲基環氧乙烷（ME2MO）、2-(2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)乙氧基)甲基環氧乙烷（ME3MO）、1,2-環氧丁烷、縮水甘油醚）、乙烯基-環氧環己烷、3-苯基-1,2-環氧丙烷、1,2-及 2,3-環氧丁烷、環氧異丁烷、環氧環戊烷、2,3-環氧基-1,2,3,4-四氫化萘、氧化茚及官能化 3,5-二氧雜環氧化物。官能化 3,5-二氧雜環氧化物之實例包括：



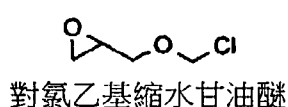
【0048】 環氧部分可為縮水甘油醚、縮水甘油酯或碳酸縮水甘油酯。

縮水甘油醚、縮水甘油酯、碳酸縮水甘油酯之實例包括：

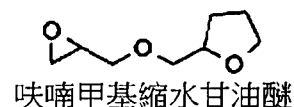




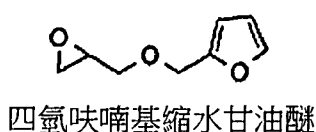
缩水甘油基炔丙基醚



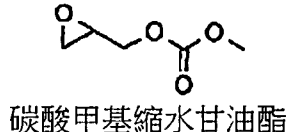
對氯乙基缩水甘油醚



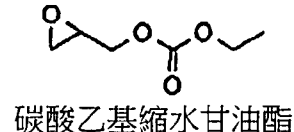
呋喃甲基缩水甘油醚



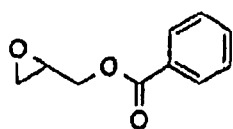
四氫呋喃基缩水甘油醚



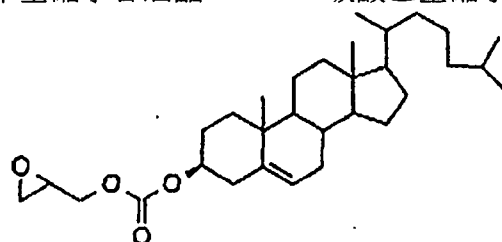
碳酸甲基缩水甘油酯



碳酸乙基缩水甘油酯



苯甲酸缩水甘油酯



碳酸膽甾基缩水甘油酯。

【0049】 環氧化物基質可含有一個以上環氧部分，亦即其可為含雙環氧、三環氧或多環氧部分。包括一個以上環氧部分之化合物之實例包括雙酚 A 二缩水甘油醚及 3,4-環氧基環己烷甲酸 3,4-環氧環己基甲酯。應瞭解，在一或多種具有一個以上環氧部分之化合物存在下進行之反應可導致所得聚合物中之交聯。

【0050】 熟習此項技術者應瞭解，環氧化物可獲自「綠色」或可再生資源。環氧化物可獲自(聚)不飽和化合物，諸如來源於脂肪酸及/或萜類，使用標準氧化化學反應獲得之彼等化合物。

【0051】 環氧部分可含有-OH 部分，或經保護-OH 部分。-OH 部分可經任何適合之保護基保護。適合之保護基包括甲基或其他烷基、苯甲基、烯丙基、第三丁基、四氫呋喃基 (THP)、甲氧基甲基 (MOM)、乙醯基 (C(O) 烷基)、苯甲醯基 (C(O)Ph)、二甲氧基三苯甲基 (DMT)、甲氧基乙氧基甲基 (MEM)、對甲氧基苯甲基 (PMB)、三苯甲基、矽烷基 (諸如三甲基矽烷基 (TMS)、第三丁基二甲基矽烷基 (TBDMS)、第三丁基二苯基矽烷基 (TBDPS)、三異丙基矽烷氧基甲基 (TOM) 及三異丙基矽烷基 (TIPS))、

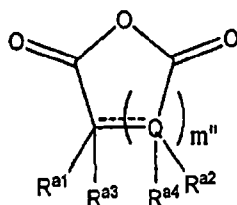
(4-甲氧基苯基)二苯基甲基(MMT)、四氫呋喃基(THF)及四氫吡喃基(THP)。

【0052】 環氧化物較佳具有至少 98%，更佳>99%之純度。

【0053】 應瞭解，術語「環氧化物」意欲涵蓋一或多種環氧化物。換言之，術語「環氧化物」係指單一環氧化物或兩種或兩種以上不同環氧化物之混合物。舉例而言，環氧化物基質可為環氧乙烷及環氧丙烷之混合物、環氧環己烷及環氧丙烷之混合物、環氧乙烷及環氧環己烷之混合物或環氧乙烷、環氧丙烷及環氧環己烷之混合物。

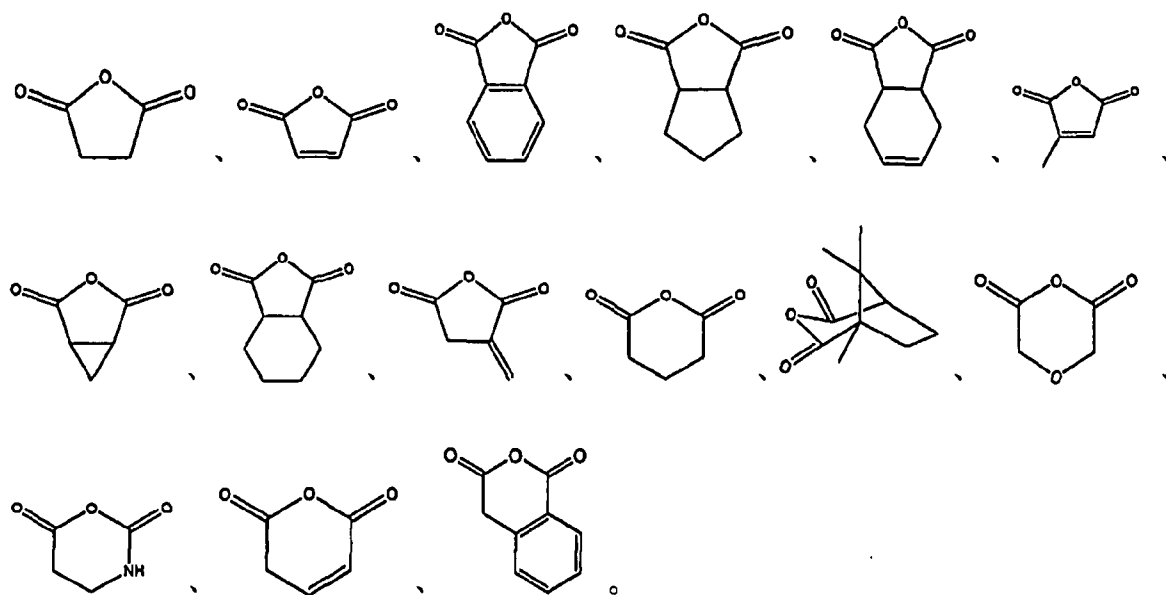
【0054】 熟習此項技術者亦將理解，可替代本發明之第二態樣之環氧化物，且除其以外還使用經取代及未經取代氧環丁烷。適合之氧環丁烷包括未經取代或經取代氧環丁烷（較佳地在 3-位置經鹵素、烷基（未經取代或經-OH 或鹵素取代）、胺基、羥基、芳基（例如苯基）、烷芳基（例如苯甲基）取代）。例示性氧環丁烷包括氧環丁烷、3-乙基-3-氧環丁烷甲醇、氧環丁烷-3-甲醇、3-甲基-3-氧環丁烷甲醇、3-甲基氧環丁烷、3-乙基氧環丁烷等。

【0055】 術語酸酐係關於任何在環系統（亦即環酐）中包含酸酐部分之化合物。較佳地，適用於本發明之酸酐具有下式：

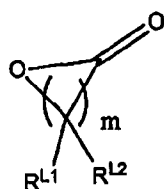


其中 m'' 為 1、2、3、4、5 或 6（較佳 1 或 2），各 R^{a1} 、 R^{a2} 、 R^{a3} 及 R^{a4} 獨立地選自氫、鹵素、羥基、硝基、烷氧基、芳氧基、雜芳氧基、胺基、烷基胺基、亞胺、腈、炔化物、甲酸酯或視情況經取代脂族基、雜脂族基、

脂環基、雜脂環基、芳基、雜芳基、烷基芳基或烷基雜芳基；或 R^{a1} 、 R^{a2} 、 R^{a3} 及 R^{a4} 中之兩者或兩者以上可結合在一起以形成視情況含有一或多個雜原子之飽和、部分飽和或不飽和 3 至 12 員、視情況經取代環系統，或可結合在一起以形成雙鍵。各 Q 獨立地為 C、O、N 或 S，較佳 C，其中根據 Q 之價數， R^{a3} 及 R^{a4} 存在或不存在，且 ----- 可為 = 或 — 。應瞭解，當 Q 為 C，且 ----- 為 = 時， R^{a3} 及 R^{a4} （或相鄰碳原子上之兩個 R^{a4} ）不存在。熟習此項技術者應瞭解，酸酐可獲自「綠色」或可再生資源。較佳酸酐陳述在下文中。

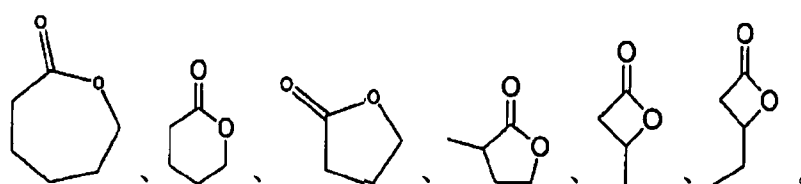


【0056】 術語內酯係關於任何在環中包含 -C(O)O- 部分之環狀化合物。較佳地，適用於本發明之內酯具有下式：

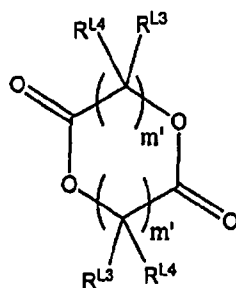


其中 m 為 1 至 20（例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 或 20），較佳 2、4 或 5；且 R^{L1} 及 R^{L2} 獨立地選自氫、

鹵素、羥基、硝基、烷氧基、芳氧基、雜芳氧基、胺基、烷基胺基、亞胺、腈、炔化物、甲酸酯或視情況經取代脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基、雜芳基、烷芳基或烷基雜芳基。兩個或兩個以上 R^{L1} 及 R^{L2} 可結合在一起以形成視情況含有一或多個雜原子之飽和、部分飽和或不飽和 3 至 12 員、視情況經取代環系統。當 m 為 2 或更大時，各碳原子上之 R^{L1} 及 R^{L2} 可相同或不同。較佳地， R^{L1} 及 R^{L2} 選自氫或烷基。較佳地，內酯具有以下結構：

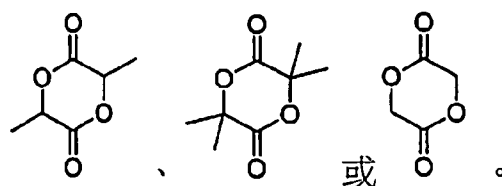


【0057】 術語交酯為含有兩個酯基之環狀化合物。較佳地，適用於本發明之交酯具有下式：



其中 m' 為 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10（較佳 1 或 2，更佳 1）且 R^{L3} 及 R^{L4} 獨立地選自氫、鹵素、羥基、硝基、烷氧基、芳氧基、雜芳氧基、胺基、烷基胺基、亞胺、腈、炔化物、甲酸酯或視情況經取代脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基、雜芳基、烷芳基或烷基雜芳基。兩個或兩個以上 R^{L3} 及 R^{L4} 可結合在一起以形成視情況含有一或多個雜原子之飽和、部分飽和或不飽和 3 至 12 員、視情況經取代環系統，當 m' 為 2 或更大時，各碳原子上之 R^{L3} 及 R^{L4} 可相同或不同或相鄰碳原子上之一或多個 R^{L3} 及

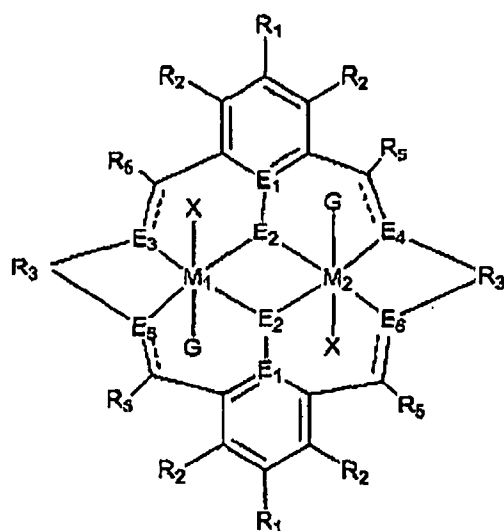
R^{L4} 可不存在，進而形成雙鍵或參鍵。應瞭解，儘管化合物具有兩個由 $(-CR^{L3}R^{L4})_m$ 表示之部分，兩個部分將相同。較佳地， m' 為 1， R^{L4} 為 H，且 R^{L3} 為 H、羥基或 C_{1-6} 烷基，較佳甲基。由 $(-CR^{L3}R^{L4})_m$ 表示之部分之立體化學可相同（例如 RR-交酯或 SS-交酯）或不同（例如內消旋交酯）。交酯可為外消旋混合物，或可為光學純異構體。較佳地，交酯具有下式：



【0058】 本文所使用之術語「內酯及/或交酯」涵蓋內酯、交酯及內酯與交酯之組合。較佳地，術語「內酯及/或交酯」意謂內酯或交酯。

【0059】 基團 R^{a1} 、 R^{a2} 、 R^{a3} 、 R^{a4} 、 R^{L1} 、 R^{L2} 、 R^{L3} 及 R^{L4} 之較佳視情況存在之取代基包括鹵素、硝基、羥基、未經取代脂族基、未經取代雜脂族基、未經取代芳基、未經取代雜芳基、烷氧基、芳氧基、雜芳氧基、胺基、烷基胺基、亞胺、腈、炔化物及甲酸酯。

【0060】 在本發明之第一態樣中，提供一種式 (I) 催化劑：



(I)

其中：

M_1 及 M_2 獨立地選自 Zn(II)、Cr(II)、Co(II)、Cu(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Fe(II)、Ti(II)、V(II)、Cr(III)-X、Co(III)-X、Mn(III)-X、Ni(III)-X、Fe(III)-X、Ca(II)、Ge(II)、Al(III)-X、Ti(III)-X、V(III)-X、Ge(IV)-(X)₂ 或 Ti(IV)-(X)₂；

其中 M_1 或 M_2 中之至少一者選自 Ni(II) 及 Ni(III)-X；

R_1 及 R_2 獨立地選自氫、鹵化物、硝基、腈基、亞胺、胺、醚基、矽烷基、矽烷基醚基、亞碲基、磺醯基、亞磺酸酯基或炔化物基或視情況經取代烷基、烯基、炔基、鹵烷基、芳基、雜芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、脂環基或雜脂環基；

R_3 獨立地選自視情況經取代伸烷基、伸烯基、伸炔基、伸雜烷基、伸雜烯基、伸雜炔基、伸芳基、伸雜芳基或伸環烷基，其中伸烷基、伸烯基、伸炔基、伸雜烷基、伸雜烯基及伸雜炔基可視情況間雜有芳基、雜芳基、脂環基或雜脂環基；

R_5 獨立地選自 H 或視情況經取代脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基、雜芳基、烷基雜芳基或烷芳基；

E_1 為 C， E_2 為 O、S 或 NH，或 E_1 為 N 且 E_2 為 O；

E_3 、 E_4 、 E_5 及 E_6 選自 N、NR₄、O 及 S，其中當 E_3 、 E_4 、 E_5 或 E_6 為 N 時， ----- 為 ===== ，且其中當 E_3 、 E_4 、 E_5 或 E_6 為 NR₄、O 或 S 時， ----- 為 ----- ； R_4 獨立地選自 H 或視情況經取代脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基、雜芳基、烷基雜芳基或烷芳基；

X 獨立地選自 OC(O)R_x、OSO₂R_x、OSOR_x、OSO(R_x)₂、S(O)R_x、OR_x、亞膦酸酯、鹵化物、硝酸酯、羥基、碳酸酯、胺基、醯胺基或視情況經取

代脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基；

R_1 獨立地為氫或視情況經取代脂族基、鹵脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基、烷基芳基或雜芳基；且

G 不存在或獨立地選自中性或陰離子供體配位體，該配位體為路易斯鹼。

【0061】 基團 R_1 及 R_2 在每次出現時可相同或不同。較佳地， R_1 及 R_2 獨立地選自氫、鹵化物、胺基、硝基、亞砒、磺醯基、亞磺酸酯、矽烷基、矽烷基醚及視情況經取代烷基、烯基、芳基、雜芳基、烷氧基、芳氧基或烷硫基。較佳地， R_2 相同。較佳地， R_2 在每次出現時相同，且為氫。

【0062】 更佳地， R_2 為氫且 R_1 獨立地選自氫、鹵化物、胺基、硝基、亞砒、磺醯基、亞磺酸酯、矽烷基醚及視情況經取代烷基、烯基、芳基、雜芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基，諸如氫、 C_{1-6} 烷基（例如鹵烷基）、烷氧基、芳基、鹵化物、硝基、磺醯基、矽烷基及烷硫基，例如 tBu 、 iPr 、 Me 、 OMe 、 H 、硝基、 SO_2Me 、 $SiEt_3$ 、鹵素或苯基。

【0063】 R_1 在每次出現時可相同或不同，且 R_1 及 R_2 可相同或不同。較佳地， R_1 在每次出現時相同。較佳地， R_2 在每次出現時相同。較佳地， R^1 在每次出現時相同，且 R_2 在每次出現時相同，且 R_1 不同於 R_2 。

【0064】 較佳地， R_1 在兩次出現時相同，且選自氫、鹵化物、胺基、硝基、亞砒、磺醯基、亞磺酸酯、矽烷基、矽烷基醚及視情況經取代烷基、烯基、芳基、雜芳基、烷氧基、芳氧基或烷硫基。更佳地， R_1 在兩次出現時相同，且選自鹵化物、亞砒、矽烷基及視情況經取代烷基、雜芳基或烷氧基。更佳地， R_1 在兩次出現時相同，且選自第三丁基、甲氧基、三烷基

矽烷基（諸如三乙基矽烷基）、溴化物、甲磺醯基或吡啶基。更佳地， R_1 在兩次出現時相同，且選自第三丁基或三烷基矽烷基。最佳地， R_1 在兩次出現時相同，且為第三丁基。

【0065】 應瞭解，基團 R_3 可為雙取代烷基、烯基、炔基、雜烷基、雜烯基或雜炔基基團，其可視情況間雜有芳基、雜芳基、脂環基或雜脂環基，或可為雙取代芳基或環烷基，其充當式 (I) 之催化劑中之兩個氮中心之間的橋基。因此，當 R_3 為伸烷基，諸如二甲基伸丙基時， R_3 基團具有結構 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 。上文陳述之烷基、芳基、環烷基等基團之定義因此亦分別關於對於 R_3 陳述之二價伸烷基、伸芳基、伸環烷基等基團，且可視情況經取代。 R_3 之例示性選擇包括伸乙基、2,2-氟伸丙基、2,2-二甲基伸丙基、伸丙基、伸丁基、伸苯基、伸環己基或伸聯苯基。當 R_3 為伸環己基時，其可為外消旋、RR 或 SS 形式。

【0066】 R_3 可獨立地選自經取代或未經取代伸烷基及經取代或未經取代伸芳基，較佳經取代或未經取代伸丙基，諸如伸丙基及 2,2-二甲基伸丙基，及經取代或未經取代伸苯基或伸聯苯基。較佳地， R_3 在兩次出現時相同。更佳地， R_3 為經取代伸丙基，諸如 2,2-二(烷基)伸丙基，尤其為 2,2-二(甲基)伸丙基。

【0067】 R_3 可獨立地選自經取代或未經取代伸烷基、伸烯基、伸炔基、伸雜烷基、伸雜烯基或伸雜炔基、伸芳基或伸環烷基。較佳地， R_3 選自經取代或未經取代伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸雜烷基及伸芳基。更佳地， R_3 選自 2,2-二甲基伸丙基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHC}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2-$ 、伸苯基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、

-CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₂-、1,4-環己烷二基或-CH₂CH₂CH (C₂H₅)-。更佳地，R₃選自 2,2-二甲基伸丙基、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂-、-CH₂C(CH₂C₆H₅)₂CH₂-、-CH₂CH₂CH(C₂H₅)-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-。更佳地，R₃選自 2,2-二甲基伸丙基、-CH₂C(CH₂C₆H₅)₂CH₂-、CH₂CH(CH₃)CH₂及-CH₂C(C₂H₅)₂CH₂-。

【0068】 最佳地，R₃ 為經取代伸丙基，諸如 2,2-二(烷基)伸丙基，更佳 2,2-二甲基伸丙基。

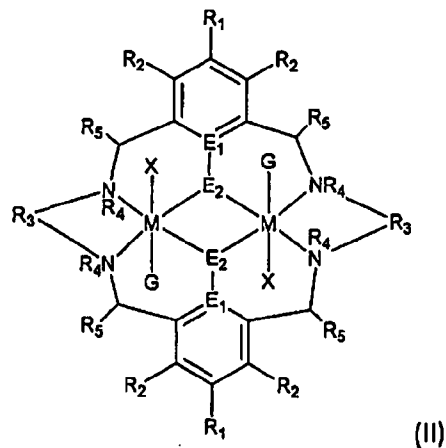
【0069】 較佳地，各 R₄ 獨立地選自氫，及視情況經取代烷基、烯基、炔基、芳基、雜烷基、雜烯基、雜炔基或雜芳基。較佳地，R₄ 為氫。較佳地，各 R₄ 相同。較佳地，各 R₄ 相同，且選自氫，及視情況經取代烷基、烯基、炔基、芳基、雜烷基、雜烯基、雜炔基或雜芳基。R₄ 之例示性選擇包括 H、Me、Et、Bn、iPr、tBu 或 Ph。另一例示性選擇為-CH₂-(吡啶)。更佳地，各 R₄ 為氫。

【0070】 較佳地，各 R₅ 獨立地選自氫及視情況經取代脂族基或芳基。更佳地，各 R₅ 獨立地選自氫及視情況經取代烷基或芳基。更佳地，各 R₅ 相同，且選自氫及視情況經取代烷基或芳基。例示性 R₅ 基團包括氫、甲基、乙基、苯基及三氟甲基，較佳氫、甲基或三氟甲基。更佳地，各 R₅ 為氫。

【0071】 較佳地，E₁ 在兩次出現時均為 C 且 E₂ 在兩次出現時相同，且選自 O、S 或 NH。更佳地，E₁ 在兩次出現時均為 C 且 E₂ 在兩次出現時均為 O。

【0072】 較佳地，E₃、E₄、E₅ 及 E₆ 在每次出現時為 NR₄。更佳地，E₃、E₄、E₅ 及 E₆ 相同且為 NH。換言之，第一態樣之催化劑較佳具有以下

較佳結構：



【0073】 各 X 獨立地選自 OC(O)R^x 、 OSO_2R^x 、 OS(O)R^x 、 $\text{OSO(R}^x)_2$ 、 S(O)R^x 、 OR^x 、亞膦酸酯、鹵化物、硝基、羥基、碳酸酯、胺基、硝酸酯、醯胺基及視情況經取代脂族基、雜脂族基（例如矽烷基）、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基。較佳地，各 X 獨立地為 OC(O)R^x 、 OSO_2R^x 、 OS(O)R^x 、 $\text{OSO(R}^x)_2$ 、 S(O)R^x 、 OR^x 、鹵化物、硝酸酯、羥基、碳酸酯、胺基、硝基、醯胺基、烷基（例如分支鏈烷基）、雜烷基（例如矽烷基）、芳基或雜芳基。更佳地，各 X 獨立地為 OC(O)R^x 、 OR^x 、鹵化物、碳酸酯、胺基、硝基、烷基、芳基、雜芳基、亞膦酸酯或 OSO_2R^x 。當 X 為脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基時之較佳視情況存在之取代基包括鹵素、羥基、硝基、氰基、胺基或經取代或未經取代脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基。各 X 可相同或不同且較佳地，各 X 相同。亦應理解，X 可形成兩個金屬中心之間的橋鍵。

【0074】 R^x 獨立地為氫或視情況經取代脂族基、鹵脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基、烷芳基或雜芳基。較佳地， R^x 為烷基、烯基、炔基、雜烷基、芳基、雜芳基、環烷基或烷芳基。 R^x 之較佳視情況存

在之取代基包括鹵素、羥基、氰基、硝基、胺基、烷氧基、烷硫基或經取代或未經取代脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基（例如視情況經取代烷基、芳基或雜芳基）。

【0075】 X 之例示性選擇包括 OAc、OC(O)CF₃、鹵素、OSO(CH₃)₂、Et、Me、OMe、OiPr、OtBu、Cl、Br、I、F、N(iPr)₂或 N(SiMe₃)₂、OPh、OBn、水楊酸酯、亞膦酸二辛酯等。

【0076】 較佳地，各 X 相同，且選自 OC(O)R^x、OR^x、鹵化物、碳酸酯、胺基、硝基、烷基、芳基、雜芳基、亞膦酸酯或 OSO₂R^x，R^x 為烷基、烯基、炔基、雜烷基、芳基、雜芳基或烷芳基。更佳地，各 X 相同且為 OC(O)R^x、OR^x、鹵化物、烷基、芳基、雜芳基、亞膦酸酯或 OSO₂R^x。更佳地，各 X 相同且為 OC(O)R^x。更佳地，各 X 相同且選自 OAc、O₂CCF₃ 或 O₂C(CH₂)₃Cy。最佳地，各 X 相同且為 OAc。

【0077】 較佳地，各 R^x 相同且選自視情況經取代烷基、烯基、炔基、雜烷基、芳基、雜芳基、環烷基或烷芳基。更佳地，各 R^x 相同且為視情況經取代烷基、烯基、雜烷基、芳基、雜芳基、環烷基或烷芳基。更佳地，各 R^x 相同且為視情況經取代烷基、烯基、雜烷基或環烷基。更佳地，R^x 為視情況經取代烷基、雜烷基或環烷基。最佳地，R^x 為視情況經取代烷基。

【0078】 如上文詳述，M₁ 及 M₂ 獨立地選自以下中之任一者：Zn(II)、Cr(III)-X、Cr(II)、Co(III)-X、Co(II)、Cu(II)、Mn(III)-X、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II)、Fe(III)-X、Ca(II)、Ge(II)、Ti(II)、Al(III)-X、Ti(III)-X、V(II)、V(III)-X、Ge(IV)-(X)₂ 或 Ti(IV)-(X)₂，其中 M₁ 及 M₂ 中之至少一者選自 Ni(II) 及 Ni(III)-X，然而，更佳地，M₁ 及 M₂ 中之至少一者為 Ni(II)。

【0079】 較佳地， M_1 及 M_2 獨立地選自 Zn(II)、Cr(III)-X、Co(II)、Cu(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II)、Fe(III) 及 V(II)，甚至更佳地， M_1 及 M_2 獨立地選自 Zn(II)、Cr(III)-X、Co(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II) 及 Fe(III)-X，且甚至更佳地， M_1 及 M_2 獨立地選自 Zn(II)、Mg(II)、Ni(II) 及 Ni(III)-X，其中 M_1 及 M_2 中之至少一者選自 Ni(II) 及 Ni(III)-X，更佳地， M_1 及 M_2 中之至少一者為 Ni(II)。

【0080】 最佳地， M_1 及 M_2 均選自 Ni(II) 及 Ni(III)-X，最佳地， M_1 及 M_2 均為 Ni(II)。

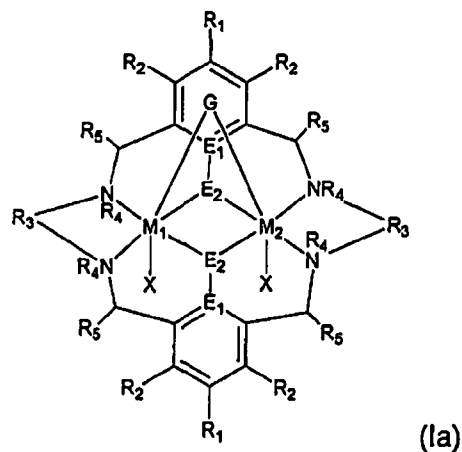
【0081】 應瞭解，當 M_1 或 M_2 中之一者為 Cr(III)、Co(III)、Mn(III)、Ni(III)、Fe(III)、Al(III)、Ti(III) 或 V(III) 時，式 (I) 催化劑將含有配位至金屬中心之另一 X 基團，其中 X 如上文所定義亦應理解，當 M_1 或 M_2 中之一者為 Ge(IV) 或 Ti(IV) 時，式 (III) 催化劑將含有配位至金屬中心之另外兩個 X 基團，其中 X 如上文所定義。在某些具體實例中，當 M_1 或 M_2 中之一者為 Ge(IV)-(X)₂ 或 Ti(IV)-(X)₂ 時，兩個 G 均可不存在。

【0082】 當 G 並非不存在時，其為能夠供給孤對電子之基團（亦即路易斯鹼）。在某些具體實例中，G 為含氮路易斯鹼。各 G 可為中性或帶負電的。若 G 帶負電，則將需要一或多個正相對離子以平衡複合物之電荷。適合之正相對離子包括第 1 族金屬離子 (Na⁺、K⁺ 等)、第 2 族金屬離子 (Mg²⁺、Ca²⁺ 等)、咪唑鎓離子、帶正電視情況經取代雜芳基、雜脂族基或雜脂環基、銨離子（亦即 N(R¹²)₄⁺）、亞銨離子（亦即 (R¹²)₂C=N(R¹²)₂⁺，諸如雙(三苯基磷)亞銨離子）或鎘離子 (P(R¹²)₄⁺)，其中各 R¹² 獨立地選自氫或視情況經取代脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基。例示性相對離子包

括[H-B]⁺，其中 B 選自三乙胺、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯及 7-甲基-1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸-5-烯。

【0083】 G 較佳獨立地選自視情況經取代雜脂族基、視情況經取代雜脂環基、視情況經取代雜芳基、鹵化物、氫氧化物、氫化物、甲酸酯及水。更佳地，G 獨立地選自水、醇（例如甲醇）、經取代或未經取代雜芳基（咪唑、甲基咪唑（例如 N-甲基咪唑）、吡啶、4-二甲胺基吡啶、吡咯、吡唑等）、醚（二甲醚、二乙醚、環醚等）、硫醚、碳烯、磷、氧化磷、經取代或未經取代雜脂環（嗎啉、哌啶、四氫呋喃、四氫噻吩等）、胺、烷基胺三甲胺、三乙胺等）、乙腈、酯（乙酸乙酯等）、乙醯胺（二甲基乙醯胺等）、亞砷（二甲亞砷等）、甲酸酯、氫氧化物、氫化物、鹵化物、硝酸酯、磷酸酯等。在一些具體實例中，一個或兩個實例之 G 可獨立地選自視情況經取代雜芳基、視情況經取代雜脂族基、視情況經取代雜脂環基、鹵化物、氫氧化物、氫化物、醚、硫醚、碳烯、磷、氧化磷、胺、烷基胺、乙腈、酯、乙醯胺、亞砷、甲酸酯、硝酸酯或磷酸酯。在某些具體實例中，G 可為鹵化物；氫氧化物；氫化物；水；雜芳基、雜脂環基或甲酸酯基，其視情況經烷基、烯基、炔基、烷氧基、鹵素、羥基、硝基或腈取代。在較佳具體實例中，G 獨立地選自鹵化物；水；視情況經烷基（例如甲基、乙基等）、烯基、炔基、烷氧基（較佳甲氧基）、鹵素、羥基、硝基或腈取代之雜芳基。在一些具體實例中，一個或兩個實例之 G 帶負電（例如鹵化物）。在其他具體實例中，一個或兩個實例之 G 為視情況經取代雜芳基。例示性 G 基團包括氯化物、溴化物、吡啶、甲基咪唑（例如 N-甲基咪唑）及二甲胺基吡啶（例如 4-二甲胺基吡啶）。

【0084】 應瞭解，當 G 基團存在時，G 基團可與如式 (I) 中所示之單一 M 金屬中心締合，或 G 基團可與兩個金屬中心締合且形成兩個金屬中心之間的橋鍵，如下文式 (Ia) 中所示：



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 M_1 、 M_2 、 G 、 X 、 E_1 及 E_2 如關於式 (I) 及式 (II) 所定義。

【0085】 亦應理解， X 可形成兩個金屬中心之間的橋鍵。

【0086】 熟習此項技術者應理解，在固態下，第一態樣之催化劑可與諸如水或醇（例如甲醇或乙醇）之溶劑分子締合。應瞭解，溶劑分子可以相對於第一態樣之催化劑之分子小於 1:1 之比（亦即 0.2:1、0.25:1、0.5:1）、以相對於第一態樣之催化劑之分子 1:1 之比或以相對於第一態樣之催化劑之分子大於 1:1 之比存在。

【0087】 熟習此項技術者應理解，在固態下，第一態樣之催化劑可形成聚集體。舉例而言，第一態樣之催化劑可為二聚物、三聚物、四聚物、五聚物或更高級聚集體。

【0088】 應瞭解，關於第一態樣之催化劑上文所述之較佳特徵可在細節上作必要修改後以組合形式存在。

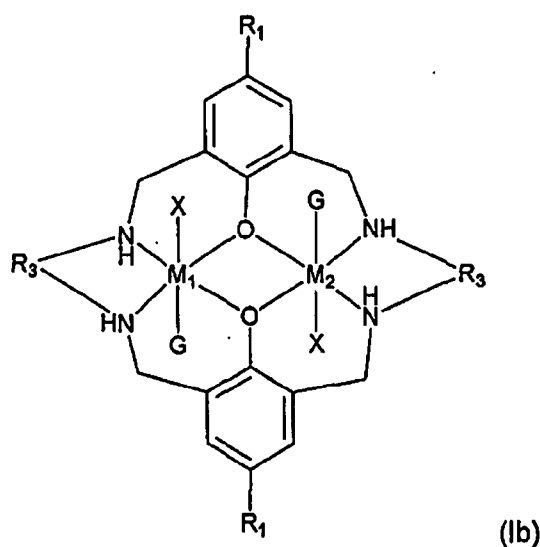
【0089】 舉例而言，在第一態樣之較佳具體實例中，R₂ 及 R₅ 在每次出現時為 H，E₁ 為 C 且 E₂ 為 O、S 或 NH（E₂較佳為 O）且 E₃-E₆ 為 NR₄。

【0090】 較佳地，R₂ 及 R₃ 在每次出現時為 H，R₃ 為視情況經取代或未經取代伸烷基及經取代或未經取代伸芳基，其中伸烷基可視情況間雜有芳基、雜芳基、脂環基或雜脂環基，E₁ 為 C 且 E₂ 為 O、S 或 NH（E₂較佳為 O），E₃ 至 E₆ 在每次出現時為 NR₄，R₄ 為氫或烷基（較佳氫），各 X 獨立地為 OC(O)R^x、OR^x、鹵化物、碳酸酯、胺基、硝基、烷基、芳基、雜芳基、亞膦酸酯或 orOSO₂R^x，R^x 為烷基、烯基、炔基、雜烷基、芳基、雜芳基或烷芳基，各 R₁ 獨立地為氫、烷基、烯基、芳基、雜芳基、烷氧基、烷硫基、鹵化物、胺基、硝基、亞砷、磺醯基、亞磺酸酯、矽烷基或矽烷基醚，各 G（在存在時）獨立地選自鹵化物；水；視情況經烷基（例如甲基、乙基等）、烯基、炔基、烷氧基（較佳甲氧基）、鹵素、羥基、硝基或腈取代之雜芳基，M₁ 及 M₂ 中之至少一者為 Ni(II)或 Ni(III)-X，且其餘 M₁ 或 M₂ 選自 Mg(II)、Zn(II)、Cr(III)-X、Co(II)、Co(III)-X、Mn(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II)及 Fe(III)-X。

【0091】 更佳地，R₂ 及 R₃ 在每次出現時為 H，R₃ 為視情況經取代或未經取代伸烷基及經取代或未經取代伸芳基，E₁ 為 C 且 E₂ 為 O、S 或 NH（E₂較佳為 O），E₃ 至 E₆ 在每次出現時為 NR₄，R₄ 為氫或烷基（較佳氫），各 X 相同，且為 OC(O)R^x、OR^x、鹵化物、碳酸酯、胺基、硝基、烷基、芳基、雜芳基、亞膦酸酯或 OSO₂R^x，R^x 為烷基、烯基、炔基、雜烷基、芳基、雜芳基或烷芳基，各 R₁ 相同且為氫、烷基、烯基、芳基、雜芳基、烷氧基、烷硫基、鹵化物、胺基、硝基、亞砷、磺醯基、亞磺酸酯、矽烷基或矽烷基醚及視情況經取代烷基、烯基、芳基、雜芳基、烷氧基或烷硫基，各 G

(當存在時)獨立地選自鹵化物；水；視情況經烷基(例如甲基、乙基等)、烯基、炔基、烷氧基(較佳甲氧基)、鹵素、羥基、硝基或腈取代之雜芳基， M_1 及 M_2 中之至少一者為Ni(II)或Ni(III)-X，且其餘 M_1 或 M_2 選自Mg(II)、Zn(II)、Cr(II)、Cr(III)-X、Co(II)、Co(III)-X、Mn(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II)及Fe(III)-X，較佳地， M_1 及 M_2 均選自Ni(II)及Ni(III)-X。

【0092】 在一較佳具體實例中，式(I)催化劑具有式(Ib)：



其中：

R_1 在兩次出現時相同，且選自氫、鹵化物、胺基、硝基、亞砷、磺醯基、亞磺酸酯、矽烷基、矽烷基醚及視情況經取代烷基、烯基、芳基、雜芳基、烷氧基、芳氧基或烷硫基；

R_3 選自經取代或未經取代伸烷基、伸雜烷基、伸芳基或伸雜芳基，其中伸烷基及伸雜烷基可視情況間雜有芳基、雜芳基、脂環基或雜脂環基；

各X相同，且選自 $OC(O)R^x$ 、 OR^x 、鹵化物、碳酸酯、胺基、硝基、烷基、芳基、雜芳基、亞膦酸酯或 OSO_2R^x ， R^x 為烷基、烯基、炔基、雜烷基、芳基、雜芳基或烷芳基；

R^* 為烷基、烯基、炔基、雜烷基、芳基、雜芳基或烷芳基；

各 G （當存在時）獨立地選自鹵化物；水；視情況經烷基、烯基、炔基、烷氧基、鹵素、經基、硝基或腈取代之雜芳基；且

M_1 及 M_2 中之至少一者為 $Ni(II)$ 或 $Ni(III)-X$ ，且其餘 M_1 或 M_2 選自 $Mg(II)$ 、 $Zn(II)$ 、 $Cr(III)-X$ 、 $Co(II)$ 、 $Co(III)-X$ 、 $Mn(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Ni(III)-X$ 、 $Fe(II)$ 及 $Fe(III)-X$ 。

【0093】 較佳地， R_1 為氫、鹵化物、矽烷基、矽烷基醚、磺醯基及視情況經取代烷基、芳基或烷氧基。

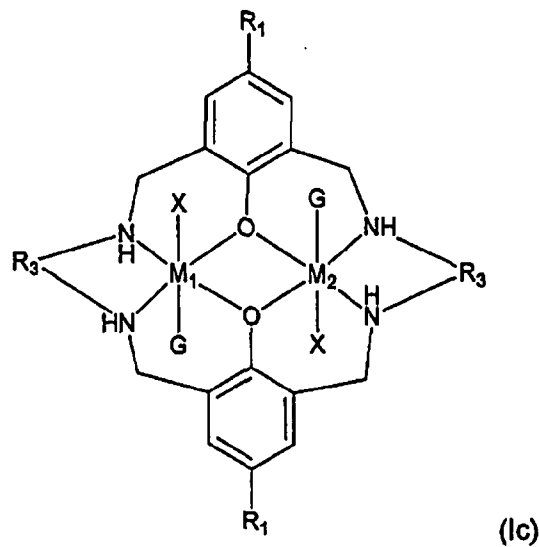
【0094】 較佳地， R_3 選自伸丙基、2,2-二甲基伸丙基及經取代或未經取代伸苯基或伸聯苯基。更佳地， R_3 為經取代伸丙基，諸如 2,2-二(烷基)伸丙基。

【0095】 較佳地， M_1 及 M_2 均選自 $Ni(II)$ 及 $Ni(III)-X$ 。更佳地， M_1 及 M_2 均為 $Ni(II)$ 。

【0096】 較佳地， X 為 $OC(O)R^*$ 、 OR^* 、鹵化物、烷基、芳基、雜芳基、亞磷酸酯或 OSO_2R^* 。較佳地， R^* 為烷基、烯基、炔基、雜烷基、芳基、雜芳基或烷芳基。更佳地， X 為 $OC(O)R^*$ ，且 R^* 為烷基、烯基、雜烷基、芳基、雜芳基或烷芳基，較佳地， R^* 為烷基（例如甲基、乙基、丙基、第三丁基或三氟甲基）。

【0097】 G 可不存在或存在，且 G 較佳不存在。

【0098】 在一更佳具體實例中，式 (I) 催化劑具有式 (Ic)：



其中：

R_1 在兩次出現時相同，且選自鹵化物、亞磺、矽烷基及視情況經取代烷基、雜脂環基或烷氧基；

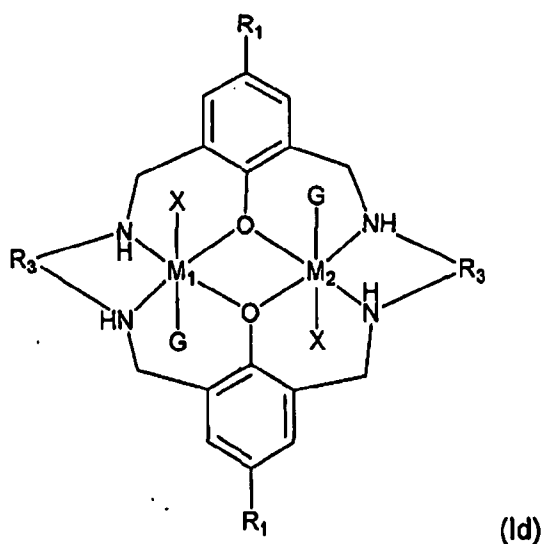
R_3 選自經取代或未經取代伸烷基、伸環烷基、伸烯基、伸雜烯基及伸芳基，其中伸烷基、伸烯基、伸雜烯基可視情況間雜有芳基、雜芳基、脂環基或雜脂環基；

各 X 相同，且為 $OC(O)R^x$ ， R^x 為烷基、烯基、雜烷基或環烷基；

各 G 不存在；且

M_1 及 M_2 均選自 $Ni(II)$ 或 $Ni(III)-X$ 。

【0099】 在一更佳具體實例中，式 (I) 催化劑具有式 (Id)：



其中：

R_1 在兩次出現時相同，且選自第三丁基、甲氧基、三乙基矽烷基、Br、 SO_2CH_3 或哌啶；

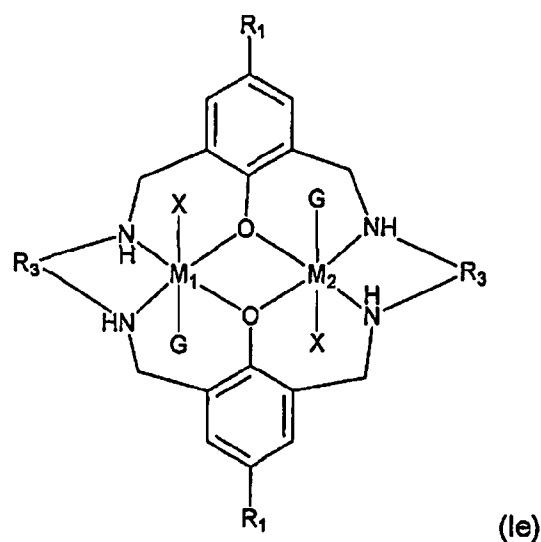
R_3 選自 2,2-二甲基伸丙基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2-$ 、伸苯基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、1,4-環己烷二基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 或 $\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2-$ ；

各 X 相同，且選自 OAc、 O_2CCF_3 或 $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{Cy}$ ；

各 G 不存在；且

M_1 及 M_2 均選自 Ni(II) 或 Ni(III)-X。

【0100】 在一更佳具體實例中，式 (I) 催化劑具有式 (Ie)：



其中：

R_1 在兩次出現時相同，且選自 tBu 或三乙基矽烷基；

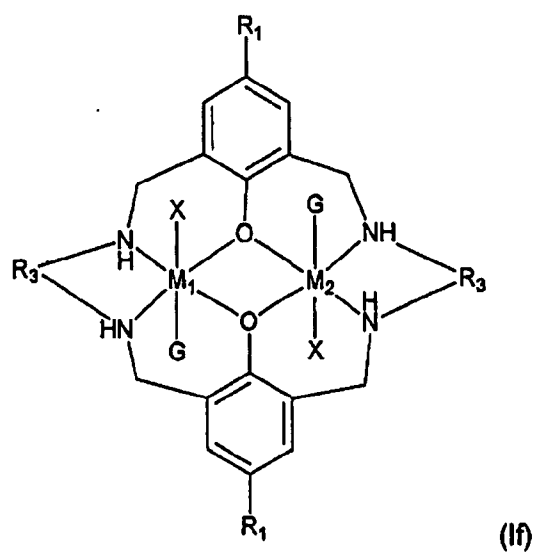
R_3 選自 2,2-二甲基伸丙基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2$ 及 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ ；

各 X 相同，且選自 OAc、 O_2CCF_3 或 $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{Cy}$ ；

各 G 不存在；且

M_1 及 M_2 均選自 Ni(II) 或 Ni(III)-X。

【0101】 在一更佳具體實例中，式 (I) 催化劑具有式 (If)：



其中：

R_1 在兩次出現時相同，且為 tBu；

R_3 選自 2,2-二甲基伸丙基、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2-$ 及 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ ；

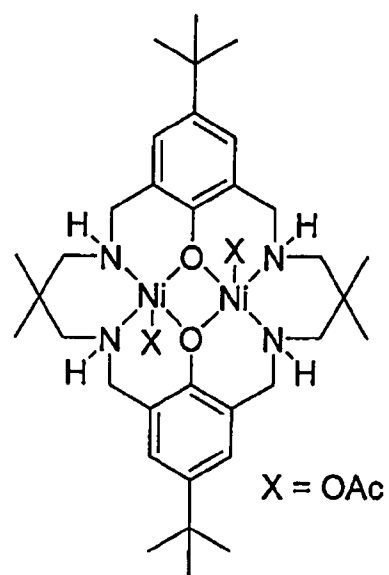
各 X 相同，且為 OAc；

各 G 不存在；且

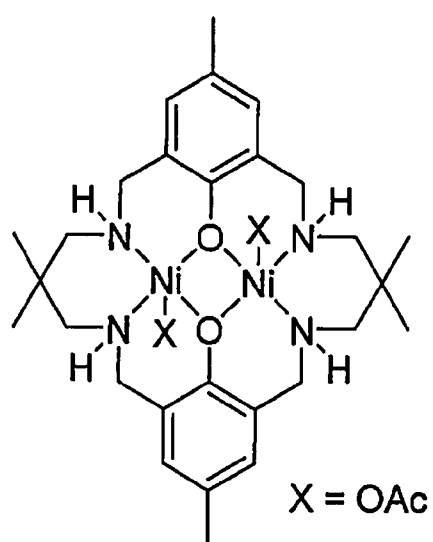
M_1 及 M_2 均選自 Ni(II) 或 Ni(III)-X。

【0102】 熟習此項技術者應瞭解，此等較佳特徵中之每一者可在細節上作必要修改後以組合形式採用。舉例而言， R_1 為氫、鹵化物、矽烷基、矽烷基醚、磺醯基及視情況經取代烷基或烷氧基； R_3 選自伸丙基、2,2-二甲基伸丙基及經取代或未經取代伸苯基或伸聯苯基； M_1 及 M_2 中之至少一者為 Ni(II) 或 Ni(III)-X，且其餘 M_1 或 M_2 選自 Mg(II)、Zn(II)、Ni(II) 及 Ni(III)-X（較佳地， M_1 及 M_2 均選自 Ni(II) 及 Ni(III)-X）；X 為 $\text{OC}(\text{O})\text{R}^x$ 、 OR^x 、鹵化物、烷基、芳基、雜芳基、亞膦酸酯或 OSO_2R^x ； R^x 為烷基、烯基、炔基、雜烷基、芳基、雜芳基或烷芳基；且 G 可存在或不存在（較佳地，G 不存在）。

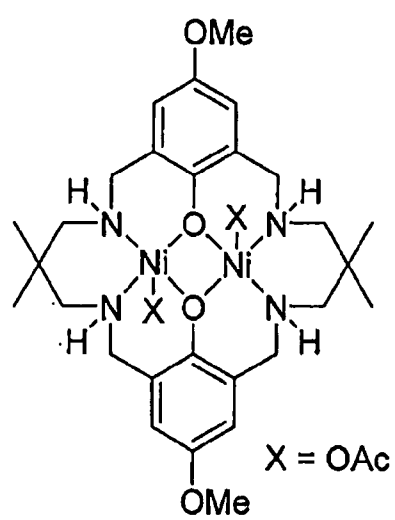
【0103】 第一態樣之例示性催化劑如下：



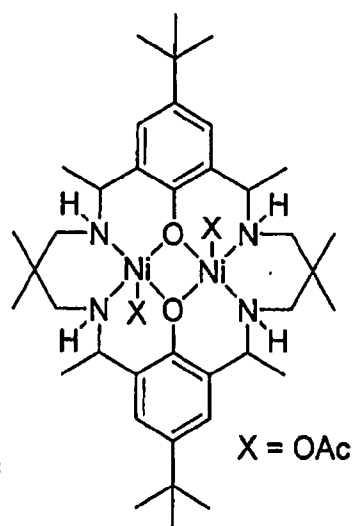
$[L^1Ni_2(OAc)_2]$



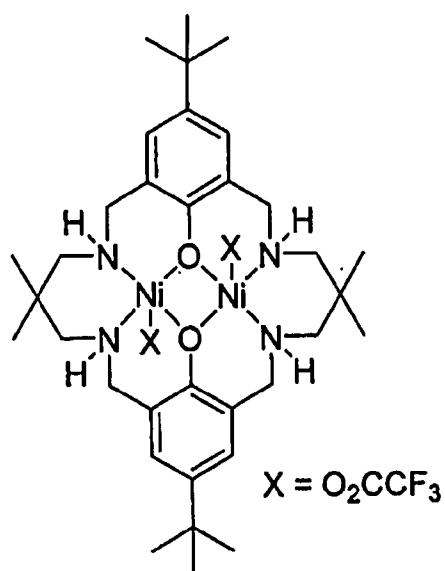
$[L^2Ni_2(OAc)_2]$



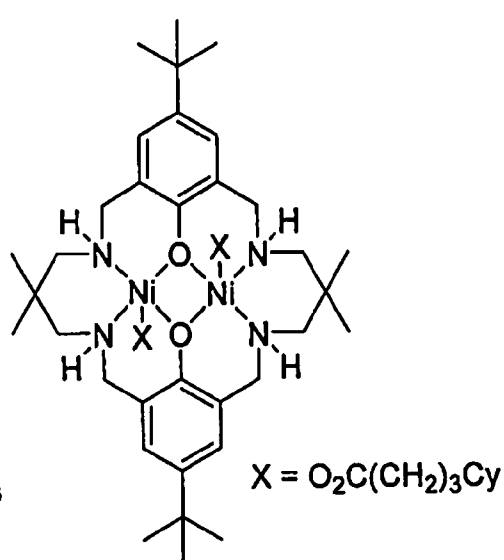
$[L^3Ni_2(OAc)_2]$



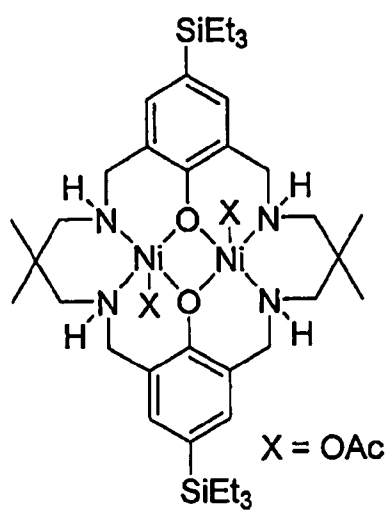
$[L^4Ni_2(OAc)_2]$



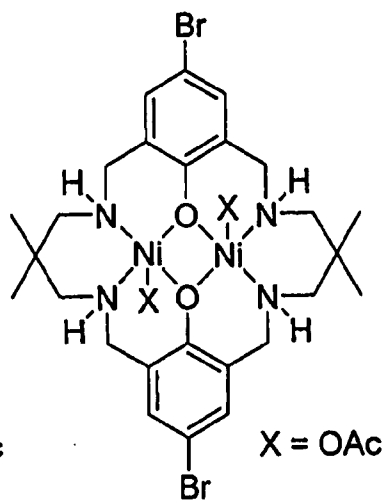
$[L^1Ni_2(O_2CCF_3)_2]$



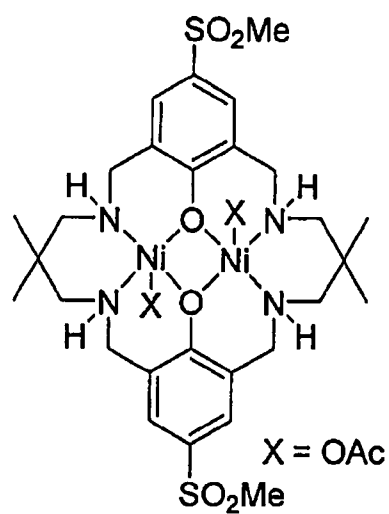
$[L^1Ni_2(O_2C(CH_2)_3Cy)_2]$



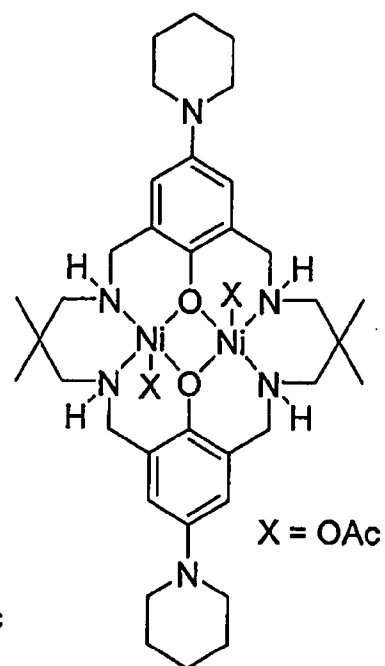
$[L^5Ni_2(OAc)_2]$



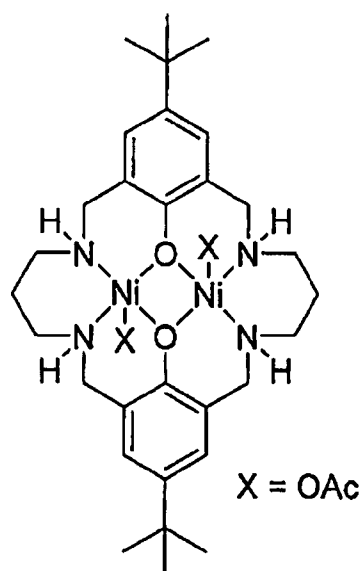
$[L^6Ni_2(OAc)_2]$



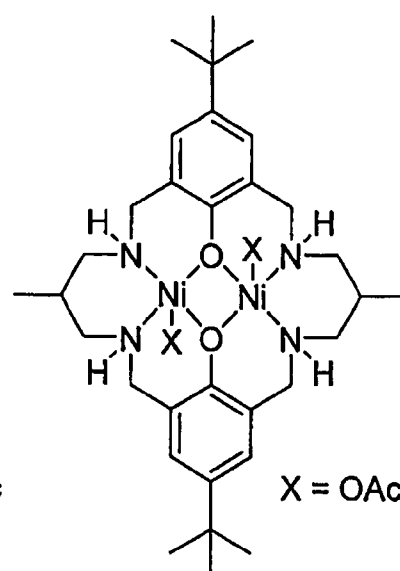
$[L^7Ni_2(OAc)_2]$



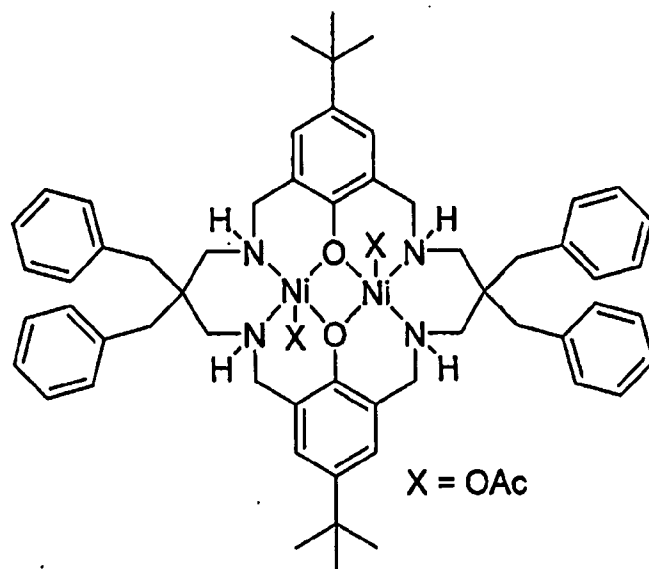
$[L^8Ni_2(OAc)_2]$



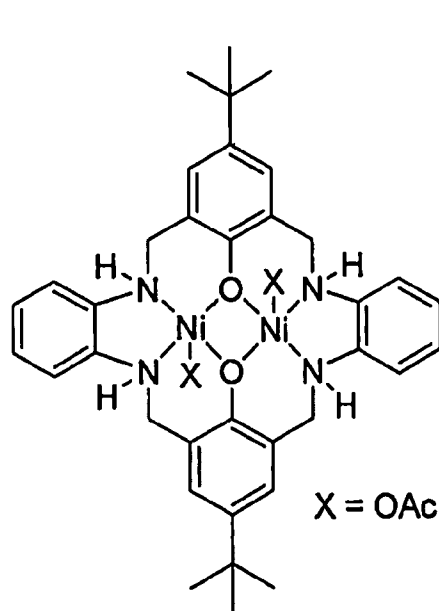
$[L^9Ni_2(OAc)_2]$



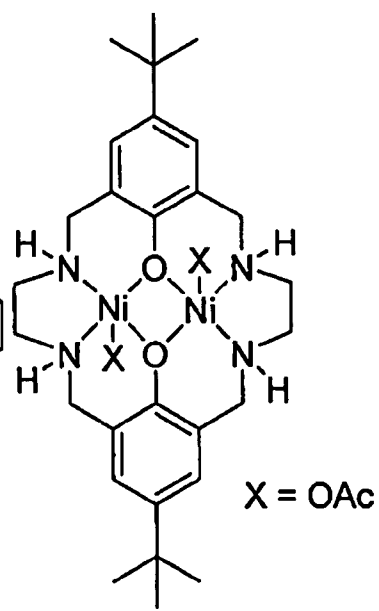
$[L^{10}Ni_2(OAc)_2]$



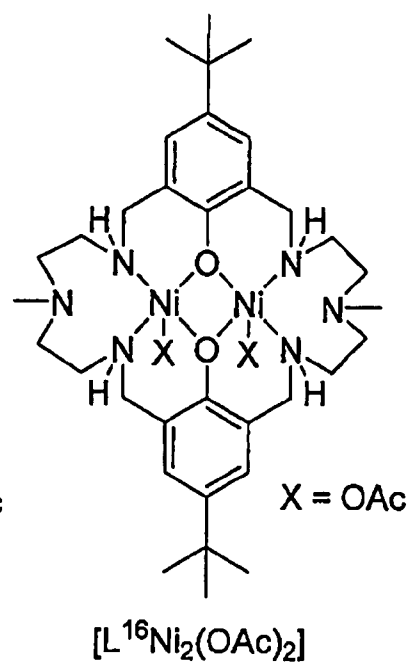
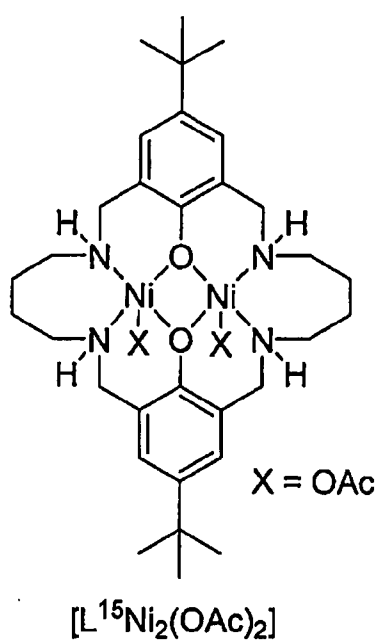
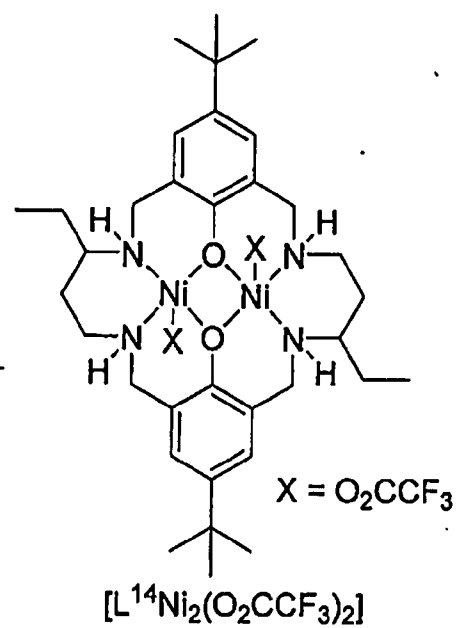
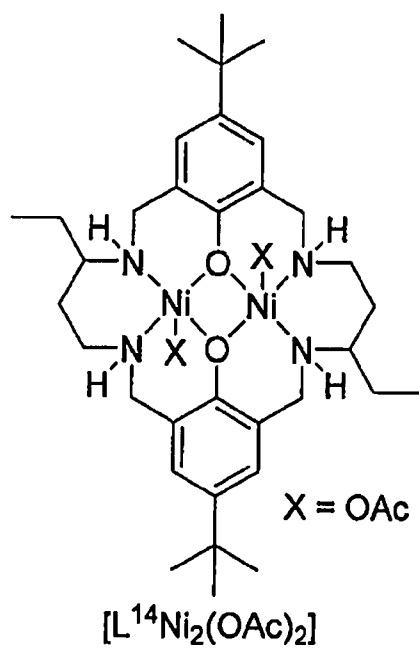
$[L^{11}Ni_2(OAc)_2]$

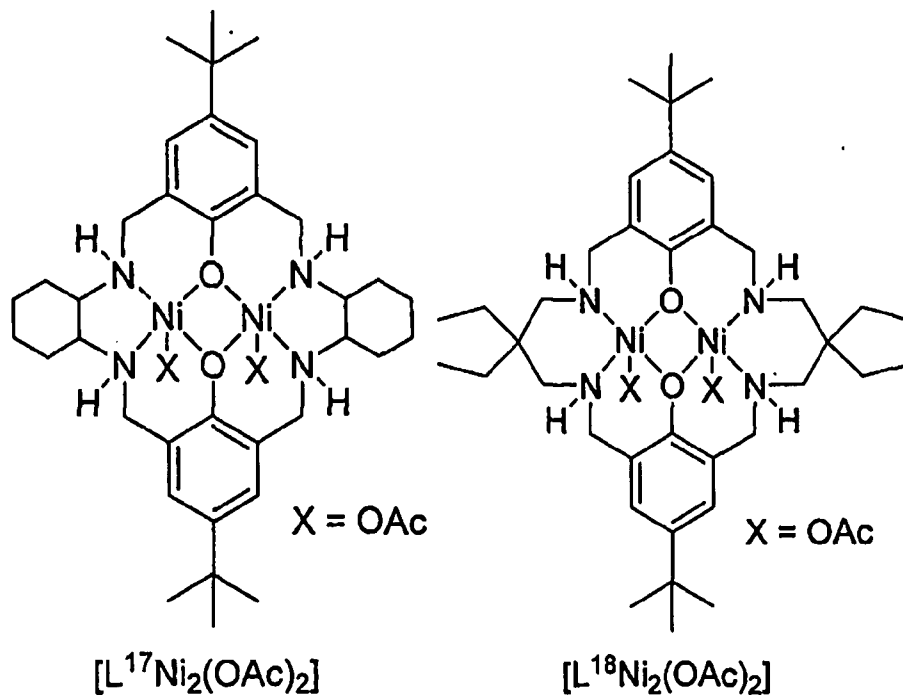


$[L^{12}Ni_2(OAc)_2]$



$[L^{13}Ni_2(OAc)_2]$





【0104】 第一態樣之催化劑能夠聚合 (i) 二氧化碳及環氧化物，(ii) 環氧化物及酸酐，及 (iii) 交酯及/或內酯。因此，在本發明之第二態樣中，提供一種在根據第一態樣之催化劑存在下使二氧化碳與環氧化物、酸酐與環氧化物或交酯及/或內酯反應之方法。

【0105】 第二態樣之方法可在鏈轉移劑存在下進行。適合之鏈轉移劑包括例如如藉由 WO 2013/034750 中之式 (II) 所定義之鏈轉移劑，該專利之全部內容特此以引用之方式併入。舉例而言，鏈轉移劑可為水，或可包含至少一個胺 (-NHR)、醇 (-OH)、羧酸 (CO₂H) 或硫醇 (-SH) 部分。

【0106】 適用於第二態樣中之鏈轉移劑之實例包括水、單醇（亦即具有一個 OH 基團之醇，例如 4-乙基苯磺酸、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、酚、環己醇）、二醇（例如 1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、

1,6-己二醇、1,2-二酚、1,3-二酚、1,4-二酚、兒茶酚及環己烯二醇)、三醇(甘油、苯三酚、1,2,4-丁三醇、參(甲醇)丙烷、參(甲醇)乙烷、參(甲醇)硝基丙烷、三羥甲基丙烷,較佳甘油或苯三酚)、四醇(例如杯[4]芳烴、2,2-雙(甲醇)-1,3-丙二醇、二(三羥甲基丙烷))、多元醇(例如二季戊四醇、D-(+)-葡萄糖或D-山梨醇)、二羥基封端聚酯(例如聚乳酸)、二羥基封端聚醚(例如聚(乙二醇))、酸(諸如二苯基膦酸)、澱粉、木質素、單胺(亦即甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺、丙胺、二丙胺、丁胺、二丁胺、戊胺、二戊胺、己胺、二己胺)、二胺(例如1,4-丁二胺)、三胺、二胺封端聚醚、二胺封端聚酯、單羧酸(例如3,5-二-第三丁基苯甲酸)、二羧酸(例如順丁烯二酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸或對苯二甲酸,較佳順丁烯二酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸)、三羧酸(例如檸檬酸、1,3,5-苯三甲酸或1,3,5-環己烷三甲酸,較佳檸檬酸)、單硫醇、二硫醇、三硫醇,及具有羥基、胺、羧酸及硫醇基之混合物的化合物,例如乳酸、乙醇酸、3-羥基丙酸、天然胺基酸、非天然胺基酸、單醣、雙醣、寡醣及多醣(包括哌喃醣及呋喃醣形式)。較佳地,鏈轉移劑選自環己烯二醇、1,2,4-丁三醇、參(甲醇)丙烷、參(甲醇)硝基丙烷、參(甲醇)乙烷、三(甲醇)丙烷、三(甲醇)丁烷、季戊四醇、聚(丙二醇)、甘油、單-及二乙二醇、丙二醇、2,2-雙(甲醇)-1,3-丙二醇、1,3,5-苯三甲酸、1,3,5-環己烷三甲酸、1,4-丁二胺、1,6-己二醇、D-山梨醇、1-丁胺、對苯二甲酸、D-(+)-葡萄糖、3,5-二-第三丁基苯甲酸及水。

【0107】 第二態樣之方法可在溶劑存在下進行。適用於第三態樣之溶劑之實例包括甲苯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、二噁烷、二

氯苯、二氯甲烷、碳酸仲丙酯、碳酸仲乙酯、丙酮、乙酸乙酯、四氫呋喃（THF）等。

【0108】 當第二態樣之方法涉及環氧化物之反應時，環氧化物可為任何包含環氧部分之化合物。

【0109】 較佳地，環氧化物為環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷或環氧環己烷。更佳地，環氧化物為環氧丙烷。

【0110】 在本發明的第二態樣之一較佳具體實例中，提供一種二氧化碳與環氧乙烷、環氧丁烷、環氧環己烷或環氧丙烷，更佳環氧丙烷，酸酐與環氧乙烷、環氧丁烷、環氧環己烷或環氧丙烷，更佳環氧丙烷，或交酯及/或內酯在根據第一態樣之催化劑存在下之反應之方法。

【0111】 較佳地，在第二態樣之較佳具體實例中，第一態樣之催化劑為上文例示性地列出之彼等催化劑中的任一者。

【0112】 環氧化物可在與二氧化碳或酸酐反應之前經純化（例如藉由蒸餾，諸如經氫化鈣）。舉例而言，環氧化物可在添加至包含催化劑或催化劑系統之反應混合物之前蒸餾。

【0113】 本發明之第二態樣之方法可在 1 至 100 大氣壓，較佳 1 至 40 大氣壓，諸如 1 至 20 大氣壓，更佳 1 或 10 大氣壓之壓力下進行。用於第二態樣之方法中之催化劑允許反應在低壓下進行。

【0114】 本發明之第二態樣之方法可在約 0°C 至約 250°C，較佳約 40°C 至約 160°C，甚至更佳約 50°C 至約 120°C 之溫度下進行。該方法之持續時間可達至 168 小時，諸如約 1 分鐘至約 24 小時，例如約 5

分鐘至約 12 小時，例如約 1 至約 6 小時。

【0115】 用於二氧化碳及環氧化物之共聚合之製程溫度可用於控制產物組成。當涉及使二氧化碳與環氧化物反應之第二態樣之方法之溫度增加時，催化劑朝向形成環狀碳酸酯之選擇性亦增加。催化劑及方法可在至多 250°C 之溫度下操作。

【0116】 本發明之第二態樣之方法可在低催化負載下進行。舉例而言，當反應涉及二氧化碳及環氧化物之共聚合時，該方法之催化負載較佳在 1:1,000-100,000 催化劑:環氧化物範圍內，更佳在 1:1,000-300,000 催化劑:環氧化物範圍內，甚至更佳在 1:10,000-100,000 範圍內，且最佳在 1:50,000-100,000 催化劑:環氧化物範圍內。當方法涉及環氧化物及酸酐之共聚合或交酯及/或內酯之反應時，該方法之催化負載較佳在 1:1,000-300,000 催化劑:總單體含量範圍內，更佳在 1:10,000-100,000 催化劑:總單體含量範圍內，甚至更佳在 1:50,000-100,000 催化劑:總單體含量範圍內。以上比率為莫耳比。

【0117】 第一態樣之催化劑，且特定言之其中 M_1 及 M_2 均選自 Ni(II) 及 Ni(III)-X 之催化劑對於藉由使二氧化碳與環氧化物視情況在鏈轉移劑存在下，且較佳在約 40°C 至約 160°C 之間的溫度下反應產生聚碳酸酯具有高活性及選擇率。因此，第二態樣之方法之反應時間可小於 12 小時，且較佳為約 2 至約 6 小時。特定言之，本發明之催化劑具有關於二取代之內消旋環氧化物（例如環氧環己烷）及單取代之環氧化物（例如環氧丙烷）提高之活性，且另外具有對於單取代之環氧化物反應物提高之選擇率。

【0118】 第二態樣之方法可在分批反應器或連續反應器中進行。

【0119】 應瞭解，關於第二態樣之方法上文所述之各種特徵可在細節上作必要修改後以組合形式存在。第一態樣之所有較佳特徵同樣適用於第二態樣且可在細節上作必要修改後以組合形式存在。

【0120】 本發明之第三態樣提供一種本發明之第二態樣之方法之產物。本發明之第二態樣之所有較佳特徵在細節上作必要修改後適用於本發明之第三態樣。

【0121】 當第二態樣之方法在鏈轉移劑存在下進行時，其產生經羥基在實質上所有末端處封端之聚合物鏈（亦即聚碳酸酯多元醇或聚酯多元醇）。藉由「實質上」意謂至少 90%之所得聚合物鏈，較佳至少 95%之所得聚合物鏈，且甚至更佳至少 98%，且甚至更佳至少約 99%之所得聚合物鏈在羥基中之所有末端處經封端。為了使至少 90%之所得聚合物鏈在所有末端處經羥基封端，較佳的是第二態樣之方法在相對於催化劑之量至少約 4 當量之鏈轉移劑存在下進行。為了使至少 95%之所得聚合物鏈在所有末端處經羥基封端，較佳的是第二態樣之方法在相對於催化劑之量至少約 10 當量之鏈轉移劑存在下進行。為了使至少 98%之所得聚合物鏈在所有末端處經羥基封端，較佳的是第二態樣之方法在相對於催化劑之量至少約 20 當量之鏈轉移劑存在下進行。因此，將藉由第二態樣之方法獲得之多元醇視為形成本發明之第三態樣的一部分。

【0122】 第二態樣中提及之鏈轉移劑可用於控制藉由第二態

樣產生之聚合物產物之分子量 (M_n)。較佳地，第三態樣之聚合物產物之分子量 (M_n) 大於約 200 g/mol。第三態樣之聚合物產物之分子量 (M_n) 可為約 200 g/mol 至約 200,000 g/mol。藉由第三態樣產生之聚合物之分子量可藉由使用例如由 Polymer Labs 製造之 GPC-60 之凝膠滲透層析法 (GPC)，使用 THF 作為洗提劑，在 1 ml/min 之流動速率下，在由 Polymer Labs 製造之混合 B 管柱上量測。窄分子量聚苯乙烯標準物可用於校準儀器。

【0123】 有可能藉由添加鏈轉移劑至第二態樣之方法產生 M_n 為約 200 g/mol 至約 20,000 g/mol，較佳小於約 10,000 g/mol 之聚碳酸酯多元醇及聚酯多元醇。

【0124】 亦有可能自第二態樣之方法產生 M_n 大於約 20,000 g/mol 之聚合物。較佳地， M_n 大於約 20,000 g/mol 之聚合物為聚碳酸酯或聚酯，甚至更佳為聚碳酸酯。較佳地， M_n 大於約 20,000 g/mol 之聚合物為聚碳酸酯且在不添加鏈轉移劑 (CTA) 的情況下進行第二態樣之方法產生。

【0125】 藉由第二態樣產生之聚合物可產生為具有小於約 2，更佳小於約 1.5，且甚至更佳小於約 1.2 之多分散指數 (PDI)。此外，有可能藉由添加一或多種鏈轉移劑控制分子量分佈以產生多峰或寬峰分子量分佈聚合物。

【0126】 藉由第二態樣之方法產生之聚合物（例如聚碳酸酯，諸如 PCHC 或 PPC）為製備各種共聚材料中之適用構建塊。藉由第二態樣之方法產生之聚合物可經歷進一步反應，例如以產生聚合產

物，諸如聚脲或多元胺。此等方法及反應已為熟習此項技術者所熟知（例如參考 WO2013/034750）。

【0127】 藉由第二態樣之該方法產生之聚碳酸酯或聚酯多元醇可使用於習知地使用多元醇之各種應用及產品中，包括（但不限於）黏著劑（諸如熱熔性黏著劑及結構黏著劑）、黏合劑（諸如林產品黏合劑、鑄芯黏合劑及橡膠粉黏合劑）、塗層（諸如粉末塗層、運輸（例如汽車或船舶）塗層、快速固化塗層、自癒合塗層、表塗層及底塗劑、清漆及用於海洋應用，例如石油鑽機之塗層）、彈性體（諸如澆鑄彈性體、纖維/彈性纖維彈性體、鞋類彈性體、RIM/RRIM 彈性體、合成皮革彈性體、技術微孔彈性體及 TPU 彈性體）、可撓性發泡體（諸如黏彈發泡體）、剛性發泡體（諸如剛性及可撓性面板、成型剛性發泡體、氣溶膠間隙填充發泡體、噴霧發泡體、製冷發泡體、就地澆注發泡體及發泡體板）及密封劑（諸如用於商業、工業及運輸（例如汽車）應用之玻璃密封劑，及建築密封劑）。多元胺及聚脲可使用此項技術中已知之方法標準技術，諸如發泡處理。

【0128】 應瞭解，藉由第二態樣之方法產生之聚碳酸酯及聚酯多元醇可在進一步使用或反應之前與其他多元醇混合。

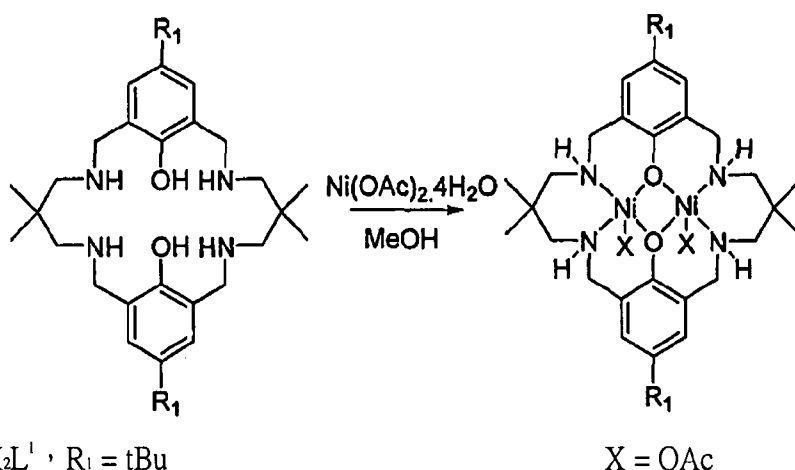
【0129】 聚碳酸酯，且特定言之 M_n 大於約 20,000 g/mol 之聚碳酸酯（例如在不添加鏈轉移劑至第二態樣之方法的情況下產生）可具有多種有益特性，包括高強度、高韌性、高光澤度、高透明度、低混濁度、高阻氣（例如氧氣及二氧化碳）或阻水特性、阻燃性、抗紫外線性、高耐久性、硬度及剛度、與塑化劑之相容性、廣泛尺寸穩定

性溫度、生物降解性及生物相容性及與 LDPE 相當之彈性模數及屈服強度。因此，此等聚合物可用於各種應用及產品中，諸如電子組件、建築材料、資料儲存產品、汽車及飛機產品、安全組件、醫療應用、行動電話、封裝（包括瓶子）、光學應用（諸如安全玻璃、擋風玻璃等）。

實施例

實施例 1：合成含鎳催化劑

【0130】 配位體 H_2L^{1-18} 藉由 Kember 等人, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 931-933 先前所描述之方法合成。



H_2L^1 , $R_1 = tBu$
 H_2L^3 , $R_1 = OMe$
 H_2L^5 , $R_1 = SiEt_3$
 H_2L^6 , $R_1 = Br$
 H_2L^7 , $R_1 = SO_2Me$
 H_2L^8 , $R_1 = \text{吡啶}$

【0131】 配位體 H_2L^1 、 H_2L^3 、 H_2L^5 、 H_2L^6 、 H_2L^7 及 H_2L^8 (2 mmol) 溶解於 MeOH (50 mL) 中，經 15 分鐘逐份添加 $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0.498 g, 4 mmol) 且攪拌溶液隔夜。於真空中移除溶劑且藉由與甲苯 (3×40 mL) 共沸移除過量水/AcOH，得到綠色或藍色固體。

$[L^1Ni_2(OAc)_2]$: IR ($\nu_{C=O}$, cm^{-1} , 純): 1581 及 1413° MALDI-TOF MS: m/z : 727.6 ($[M - OAc]^+$, 100%) ;

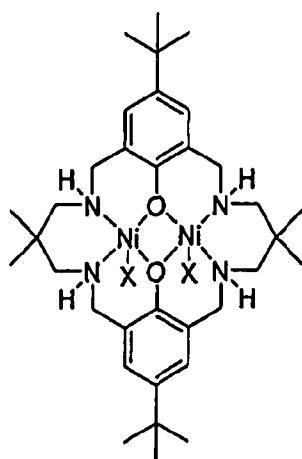
$[L^3Ni_2(OAc)_2]$: IR ($\nu_{C=O}$, cm^{-1} , 純): 1577 及 1413。

$[L^5Ni_2(OAc)_2]$: IR ($\nu_{C=O}$, cm^{-1} , 純): 1585 及 1413。APCI-MS: m/z : 829 ($[M - 2 \cdot OAc + \cdot O_2CH]^+$, 100%) ;

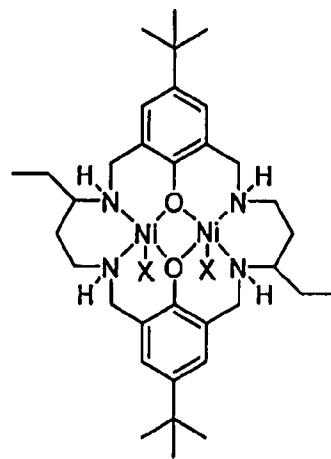
$[L^6Ni_2(OAc)_2]$: IR ($\nu_{C=O}$, cm^{-1} , 純): 1577 及 1439。APCI-MS: m/z : 754 ($[M - 2 \cdot OAc + \cdot O_2CH]^+$, 100%) ;

$[L^7Ni_2(OAc)_2]$: IR ($\nu_{C=O}$, cm^{-1} , 純): 1581 及 1413。APCI-MS: m/z : 757 ($[M - 2 \cdot OAc + \cdot O_2CH]^+$, 100%)。

$[L^8Ni_2(OAc)_2]$: IR ($\nu_{C=O}$, cm^{-1} , 純): 1581 及 1413。APCI-MS: m/z : 779.2 ($[M - \cdot OAc]^+$, 75%), 765.2 ($[M - 2 \cdot OAc + \cdot O_2CH]^+$, 95%)。



$L^1Ni_2X_2$
 $X = O_2CCF_3$
 $X = O_2C(CH_2)_3Cy$



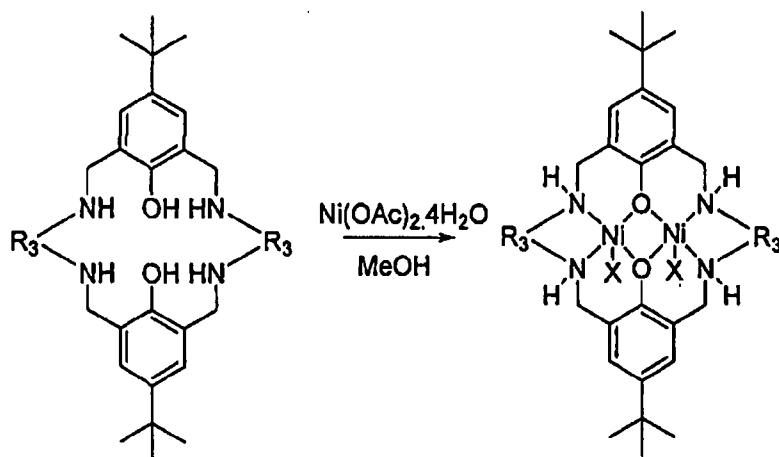
$L^{14}Ni_2X_2$
 $X = O_2CCF_3$

【0132】 配位體 H_2L^x (2 mmol) 溶解於 MeOH (50 mL) 中，經 15 分鐘逐份添加 $Ni(X)_2 \cdot xH_2O$ (4 mmol) 且攪拌溶液隔夜。於真空中移除溶劑且藉由與甲苯 (3×40 mL) 共沸移除過量水/酸，得到綠色或藍色固體。

$[L^1Ni_2(O_2CCF_3)_2]$: IR ($\nu_{C=O}$, cm^{-1} , 純): 1674 及 1480。ESI-MS: $m/z = 779.3$ (100%, $[M - O_2CCF_3]^+$)。

$[L^1Ni_2(O_2C(CH_2)_3Cy)_2]$: IR ($\nu_{C=O}$, cm^{-1} , 純): 1581 及 1406; ESI-MS: m/z = 835.2 (100 %, $[M - (O_2C(CH_2)_3Cy)]^+$)。

$L^{14}Ni_2(O_2CCF_3)_2$: IR ($\nu_{C=O}$, cm^{-1} , 純): 1678 及 1480。ESI-MS: m/z : 711.2 ($[M - 2^+OAc + ^+O_2CH]^+$, 100%) ;



H_2L^9 , $R_3 = (CH_2)_3$
 H_2L^{10} , $R_3 = CH_2CHMeCH_2$
 H_2L^{11} , $R_3 = CH_2C(CH_2Ph)_2CH_2$
 H_2L^{12} , $R_3 =$ 伸苯基 (C_6H_4)
 H_2L^{13} , $R_3 = (CH_2)_2$
 H_2L^{14} , $R_3 = CH_2CH_2CHEt$
 H_2L^{15} , $R_3 = (CH_2)_4$
 H_2L^{16} , $R_3 = (CH_2)_2NMe(CH_2)_2$
 H_2L^{17} , $R_3 = 1,4$ -環己烷
 H_2L^{18} , $R_3 = CH_2CEt_2CH_2$

$X = OAc$
 $L^iNi_2(OAc)_2$

【0133】 配位體 H_2L^x (2 mmol) 溶解於 MeOH (50 mL) 中，經 15 分鐘逐份添加 $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (0.498 g, 4 mmol) 且攪拌溶液隔夜。於真空中移除溶劑且藉由與甲苯 (3×40 mL) 共沸移除過量水/酸，得到綠色或藍色固體。

$L^9Ni_2(OAc)_2$: IR ($\nu_{C=O}$, cm^{-1} , 純): 1573 及 1421。APCI-MS: m/z : 655.1 ($[M - 2^+OAc + ^+O_2CH]^+$, 85%) ;

$L^{10}Ni_2(OAc)_2$: IR ($\nu_{C=O}$, cm^{-1} , 純): 1577 及 1421。APCI-MS: m/z : 685.1 ($[M - 2^+OAc + ^+O_2CH]^+$, 70%) ;

$L^{11}Ni_2(OAc)_2$: IR ($\nu_{C=O}$, cm^{-1} , 純): 1581, 1413 ° APCI-MS: m/z : 1017.2 ($[M - 2 \cdot OAc + \cdot O_2CH]^+$, 70%), 969.2 ($[M - 2 \cdot OAc]^+$, 100%) ;

$L^{12}Ni_2(OAc)_2$: IR ($\nu_{C=O}$, cm^{-1} , 純): 1559 及 1417 ° APCI-MS: m/z : 725.1 ($[M - 2 \cdot OAc + \cdot O_2CH]^+$, 50%) ;

$L^{13}Ni_2(OAc)_2$: IR ($\nu_{C=O}$, cm^{-1} , 純): 1551 及 1436 ° APCI-MS: m/z : 629.1 ($[M - 2 \cdot OAc + \cdot O_2CH]^+$, 50%) ;

$L^{14}Ni_2(OAc)_2$: IR ($\nu_{C=O}$, cm^{-1} , 純): 1573 及 1410 ° APCI-MS: m/z : 725.2 ($[M - \cdot OAc]^+$, 100%) °

$L^{15}Ni_2(OAc)_2$: IR ($\nu_{C=O}$, cm^{-1} , 純): 1566, 1413 ° APCI-MS: m/z : 685.1 ($[M - 2 \cdot OAc + \cdot O_2CH]^+$, 100%) ;

$L^{16}Ni_2(OAc)_2$: IR ($\nu_{C=O}$, cm^{-1} , 純): 1577 及 1402 ° ESI-MS: m/z : 741.3 ($[M - 2 \cdot OAc + \cdot O_2CH]^+$, 55 %); 755.3 ($[M - \cdot OAc]^+$, 20%) °

$L^{17}Ni_2(OAc)_2$: IR ($\nu_{C=O}$, cm^{-1} , 純): 1566, 1454 ° APCI-MS: m/z : 735.2 ($[M - 2 \cdot OAc + \cdot O_2CH]^+$, 100%) ;

$L^{18}Ni_2(OAc)_2$: IR ($\nu_{C=O}$, cm^{-1} , 純): 1585, 1424 ° APCI-MS: m/z : 769.2 ($[M - 2 \cdot OAc + \cdot O_2CH]^+$, 95%) ;

實施例 2 : CHO 與 CO_2 使用 Ni 催化劑之 1 標準大氣壓共聚合

【0134】 催化劑 (0.0247 或 0.00494 mmol) 添加至乾燥施蘭克 (Schlenk) 試管且於真空中乾燥 30 分鐘。經由注射器在 CO_2 下添加 CHO (2.5 mL, 24.7 mmol), 將容器加熱至 100°C 且攪拌 2-16 小時, 其後移開加熱且獲取樣品用於 GPC/NMR 分析。

催化劑	時間 (小時)	TON	TOF	CHO 轉 化率	選擇率 (CHO)	Mn (g/mol)	PDI
[L ¹ Ni ₂ (OAc) ₂]	3	520	173.3	52	99.7	18000,10400	1.02,1.053
[L ¹ Ni ₂ (O ₂ C(CH ₂)Cy) ₂]	4	467	116.8	46.7	100	14100, 7600	1.019,1.055
[L ¹ Ni ₂ (O ₂ CCF ₃) ₂]	3.25	562.5	173.1	56.25	100	18700	1.313
[L ⁸ Ni ₂ (OAc) ₂]	4	102.5	25.63	10.25	90.4	3300	1.225
[L ¹¹ Ni ₂ (OAc) ₂]	4	441.5	110.4	44.15	100	15200,7900	1.02,1.086
[L ⁹ Ni ₂ (OAc) ₂]	16	594	37.13	59.4	99.6	25400, 15900, 8100	1.004, 1.018, 1.019
[L ¹⁵ Ni ₂ (OAc) ₂]	16	194.4	12.15	19.44	98.7	6200,2800	1.034,1.095
[L ¹⁰ Ni ₂ (OAc) ₂]	5	356	71.2	35.6	99.8	4300	1.197
[L ¹⁴ Ni ₂ (OAc) ₂]	3.5	562	160.6	56.2	99.7	20200,8900	1.044, 1.107
[L ¹⁸ Ni ₂ (OAc) ₂]	2.75	534	194.4	53.4	99.9	7300	1.25

表 1：CHO 及 CO₂ 使用 Ni 催化劑之共聚合（1 標準大氣壓）

【0135】 催化劑顯示聚合物朝向反應物環氧環己烷之超過 90% 選擇率、聚碳酸酯朝向聚醚之 >99% 選擇率（亦即 >99% 碳酸酯併入）、高活性及低壓（1 標準大氣壓）下之活性。

實施例 3：CO₂ 及 PO 在 90°C 及 0.21 mmol [L¹Ni₂(OAc)₂] 下之聚合

【0136】 [L¹Ni₂(OAc)₂] (0.21 mmol) 在施蘭克試管中溶解於環氧丙烷 (214 mmol) 中且溶液使用注射器轉移至預乾燥 100 mL 不鏽鋼巴爾 (Parr) 壓力容器中。容器以 CO₂ (3.0 MPa) 填充且加熱至 90°C。溶液經機械攪拌 6 小時，得到 7.5 g 呈白色固體狀的聚(碳酸伸丙酯) (Mn 19000/9700, PDI 1.03/1.04)，其具有對於聚合物之高選擇率及 >99% 碳酸根鍵。

實施例 4：CO₂ 及 PO 在 80°C 及 0.11 mmol [L¹Ni₂(OAc)₂] 下之聚合

【0137】 [L¹Ni₂(OAc)₂] (0.11 mmol) 在施蘭克試管中溶解於環氧丙烷 (214 mmol) 中且溶液使用注射器轉移至預乾燥 100 mL 不鏽鋼

巴爾壓力容器中。容器以 CO_2 (4.0 MPa) 填充且加熱至 80°C 。溶液經機械攪拌 16 小時，得到 7.4 g 呈白色固體狀的聚(碳酸伸丙酯) (M_n 23000/11400, PDI 1.03/1.05)，其具有對於聚合物之高選擇率及>99%碳酸根鍵。

實施例 5： CO_2 及 PO 在 90°C 及 0.11 mmol $[\text{L}^1\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$ 下之聚合

【0138】 $[\text{L}^1\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$ (0.11 mmol) 在施蘭克試管中溶解於環氧丙烷 (214 mmol) 中且溶液使用注射器轉移至預乾燥 100 mL 不鏽鋼巴爾壓力容器中。容器以 CO_2 (4.0 MPa) 填充且加熱至 90°C 。溶液經機械攪拌 17 小時，得到 11.5 g 呈白色固體狀的聚(碳酸伸丙酯) (M_n 39900/17600, PDI 1.03/1.09)，其具有對於聚合物之高選擇率及>99%碳酸根鍵。

實施例 6： CO_2 及 CHO 在 100°C 及 0.05 mmol $[\text{L}^1\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$ 下之聚合

【0139】 $[\text{L}^1\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$ (0.05 mmol) 在施蘭克瓶中溶解於環氧環己烷 (50 mmol) 中。容器經脫氣，以 CO_2 (0.1 MPa) 填充且在 100°C 下在磁力攪拌下加熱 3 小時，得到 2.9 g 聚(環己烯碳酸酯)。聚合物含有>99%碳酸根鍵且在>99%選擇率 (M_n 12000/5000, PDI 1.04/1.11) 下產生。

實施例 7： CO_2 及 CHO 在 80°C 及 0.09 mmol $[\text{L}^1\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$ 下之聚合

【0140】 $[\text{L}^1\text{Ni}_2(\text{OAc})_2]$ (0.09 mmol) 溶解於環氧環己烷 (0.9 mmol) 及環氧丙烷 (0.9 mmol) 中且溶液使用注射器轉移至預乾燥 100 mL 不鏽鋼巴爾壓力容器中。容器以 CO_2 (1.5 MPa) 填充且加熱至 80°C 。溶液經機械攪拌 7 小時，得到 13.1 g 聚(環己烯-共-丙烯)碳酸酯，

其含有>99%碳酸根鍵以及對於聚合物形成之極高選擇率。

實施例 8：CO₂ 及 PO 藉由[L¹Ni₂(OAc)₂]、[L⁵Ni₂(OAc)₂]及[L¹Mg₂(OAc)₂]在一系列溫度下之聚合之比較

【0141】 催化劑 ([L⁵Ni₂(OAc)₂]/[L¹Ni₂(OAc)₂]/[L¹Mg₂(OAc)₂]) (0.21 mmol) 在施蘭克試管中溶解於環氧丙烷 (214 mmol) 中且溶液使用注射器轉移至預乾燥 100 mL 不鏽鋼巴爾壓力容器中。容器以 0.4-0.5 MPa CO₂ 壓力填充且加熱至溫度。一旦處於溫度下，CO₂ 壓力注滿至 4.0 MPa。溶液持續所需反應時間經機械攪拌且反應接著為原位 ATR-FT-IR 光譜法。反應之選擇率及活性藉由 ATR-FT-IR 光譜法測定且藉由粗產物之 ¹H NMR 光譜法確認。結果陳述於圖 1 及圖 2 中。

【0142】 圖 1 顯示相比於具有相同配位體結構但具有鎳金屬中心之催化劑[L¹Ni₂(OAc)₂]，具有鎂中心之催化劑[L¹Mg₂(OAc)₂]之選擇率低得多。此外，圖 1 顯示具有鎳金屬中心之催化劑之選擇率經廣泛溫度範圍保持較高，在 100C 下，鎳中心催化劑[L¹Ni₂(OAc)₂]、[L⁵Ni₂(OAc)₂]之選擇率仍為至少 55%，而鎂中心催化劑[L¹Mg₂(OAc)₂]在 100C 下之選擇率已下降至 0%。

【0143】 圖 2 顯示相比於具有相同配位體結構但具有鎳金屬中心之催化劑[L¹Ni₂(OAc)₂]，具有鎂中心之催化劑[L¹Mg₂(OAc)₂]跨越一定溫度範圍之活性低得多。此外，圖 2 顯示鎳中心催化劑之活性在較高溫度下顯著增加，同時保持對於 PPC 之選擇率，不同於鎂中心催化劑，該催化劑在較高溫度下顯示較少活性且不顯示選擇率（參見圖 1）。

【0144】 圖 3 為圖 2 在 65-85°C 窗口之特寫且更接近地顯示

[L¹Ni₂(OAc)₂]及[L¹Mg₂(OAc)₂]在此溫度範圍內之比較活性。其更明顯地表明[L¹Ni₂(OAc)₂]出人意料地為其鎂類似物之活性的兩倍。

實施例 9：CHO 及 CO₂藉由等效 Ni 及 Mg 複合物在相同條件下之 1 標準大氣壓共聚合之比較

催化劑	催化劑負載	時間 (小時)	TON	TOF	選擇率 (CHO)
[L ¹ Mg ₂ (OAc) ₂]	1:1000	5	491	98	99.8
[L ¹ Ni ₂ (OAc) ₂]	1:1000	3	520	173.3	99.7
[L ¹ Mg ₂ (OAc) ₂]	1:5000	3	664	221	100
[L ¹ Ni ₂ (OAc) ₂]	1:5000	3.25	997	325.7	100
[L ¹⁴ Mg ₂ (OAc) ₂]	1:1000	5	260	52	98.4
[L ¹⁴ Ni ₂ (OAc) ₂]	1:1000	3.5	52	160.6	99.7
[L ¹¹ Mg ₂ (OAc) ₂]	1:1000	5	217.5	43.5	99.4
[L ¹¹ Ni ₂ (OAc) ₂]	1:1000	4	441.5	110.4	100

【0145】 表 2：CHO 及 CO₂ (1 標準大氣壓) 共聚合之相同條件下之等效 Ni 及 Mg 複合物之催化活性之比較。

【0146】 具有鎳金屬中心之催化劑對於反應物環氧環己烷顯示超過 99%選擇率。當相比於具有相同配位體結構但具有鎂金屬中心之催化劑時且當在相同反應條件下測試時，具有鎳金屬中心之催化劑亦顯示較高轉換數及較高轉換頻率。特定言之，具有鎳金屬中心之催化劑之轉換頻率在一些情況下為具有鎂金屬中心之催化劑所顯示的雙倍。

【0147】 本說明書中所揭示之所有特徵（包括任何隨附申請專利範圍、摘要及圖式）及/或如此揭示之任何方法或製程之所有步驟可以任何組合來組合，該等特徵及/或步驟中之至少一些相互排斥之組合除外。

【0148】 除非另外明確說明，否則本說明書（包括任何隨附申請專利範圍、摘要及圖式）中所揭示之各特徵可經達成相同、等效或類似目的之替代特徵置換。因此，除非另外明確說明，否則所揭示之各特徵僅為一系列通用等效或類似特徵之一個實例。

【0149】 本發明不限於前述具體實例之細節。本發明延伸至本說明書（包括任何隨附申請專利範圍、摘要及圖式）中所揭示之特徵之任何新穎特徵或任何新穎組合，或延伸至如此揭示之任何方法或製程之步驟的任何新穎步驟或任何新穎組合。

【符號說明】

無

I660778

發明摘要

※ 申請案號：104123690

※ 申請日：104年7月22日

※IPC 分類：

B01J 31/22 (2006.01)

C08F 4/80 (2006.01)

C08G 64/34 (2006.01)

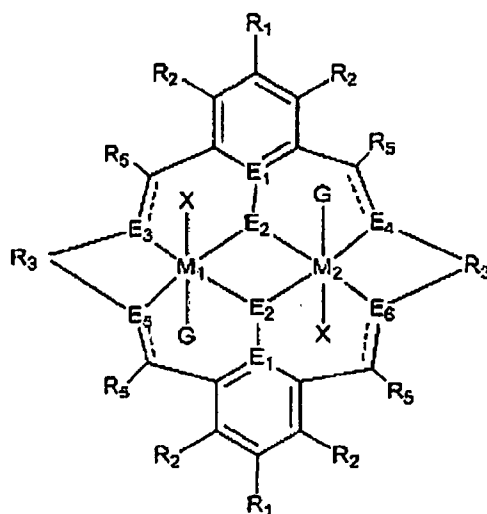
【發明名稱】(中文/英文)

催化劑

Catalysts

【中文】

本發明係關於用於聚合二氧化碳與環氧化物、交酯及/或內酯及/或環氧化物與酸酐之聚合催化劑，及包含此等催化劑之系統的領域。該催化劑具有式 (I)：

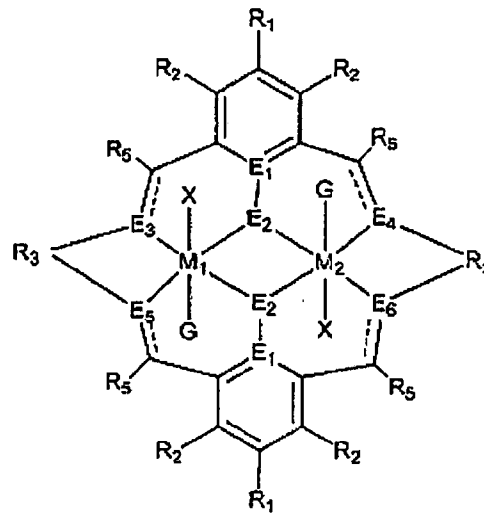


(I)

其中 M_1 或 M_2 中之至少一者選自 Ni(II) 及 Ni(III)-X。亦描述一種使二氧化碳與環氧化物；環氧化物與酸酐；及/或交酯及/或內酯在該催化劑存在下反應之方法。

【英文】

The present invention relates to the field of polymerisation catalysts, and systems comprising these catalysts for polymerising carbon dioxide and an epoxide, a lactide and/or lactone, and/or an epoxide and an anhydride. The catalyst is of formula (I);



(I)

wherein at least one of M_1 or M_2 is selected from Ni(II) and Ni(III)-X. A process for the reaction of carbon dioxide with an epoxide; an epoxide and an anhydride; and/or a lactide and/or a lactone in the presence of the catalyst is also described.

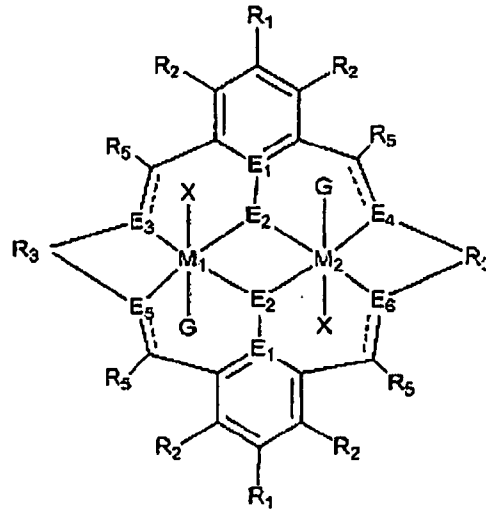
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

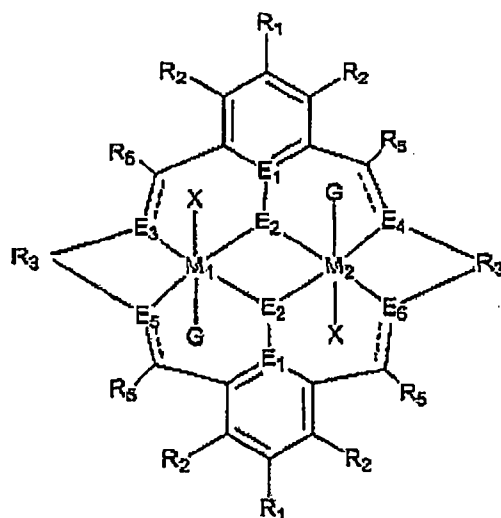
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



(I)

申請專利範圍

1. 一種式 (I) 催化劑：



(I)

其中：

M_1 及 M_2 獨立地選自 Zn(II)、Cr(II)、Co(II)、Cu(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Fe(II)、Ti(II)、V(II)、Cr(III)-X、Co(III)-X、Mn(III)-X、Ni(III)-X、Fe(III)-X、Ca(II)、Ge(II)、Al(III)-X、Ti(III)-X、V(III)-X、Ge(IV)-(X)₂ 或 Ti(IV)-(X)₂；
其中 M_1 或 M_2 中之至少一者選自 Ni(II) 及 Ni(III)-X；

R_1 及 R_2 獨立地選自氫、鹵化物、硝基、腈基、亞胺、胺、醚基、矽烷基、矽烷基醚基、亞磺基、磺醯基、亞磺酸酯基或炔化物基或視情況經取代烷基、烯基、炔基、鹵烷基、芳基、雜芳基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、脂環基或雜脂環基；

R_3 獨立地選自視情況經取代伸烷基、伸烯基、伸炔基、伸雜烷基、伸雜烯基、伸雜炔基、伸芳基、伸雜芳基或伸環烷基，其中伸烷基、伸烯基、伸炔基、伸雜烷基、伸雜烯基及伸雜炔基可視情況間雜有芳基、雜芳基、脂環基或雜脂環基；

R_5 獨立地選自 H 或視情況經取代脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基、雜芳基、烷基雜芳基或烷芳基；

E_1 為 C， E_2 為 O、S 或 NH，或 E_1 為 N 且 E_2 為 O；

E_3 、 E_4 、 E_5 及 E_6 選自 N、 NR_4 、O 及 S，其中當 E_3 、 E_4 、 E_5 或 E_6 為 N 時， ----- 為 ===== ，且其中當 E_3 、 E_4 、 E_5 或 E_6 為 NR_4 、O 或 S 時， ----- 為 ----- ； R_4 獨立地選自氫或視情況經取代脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基、雜芳基、烷基雜芳基或烷芳基；

X 獨立地選自 $OC(O)R^x$ 、 OSO_2R^x 、 $OSOR^x$ 、 $OSO(R^x)_2$ 、 $S(O)R^x$ 、 OR^x 、亞磷酸酯、鹵化物、硝酸酯、羥基、碳酸酯、胺基、硝基、鹽胺基或視情況經取代脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基；

R_x 獨立地為氫或視情況經取代脂族基、鹵脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基、烷基芳基或雜芳基；且

G 不存在或獨立地選自中性或陰離子供體配位體，該配位體為路易斯鹼 (Lewis base)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑，其中 M_1 或 M_2 中之至少一者為 Ni(II)。
3. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑，其中 M_1 或 M_2 中之一者選自 Ni(II) 及 Ni(III)-X，且 M_1 及 M_2 在其餘出現時選自 Zn(II)、Cr(III)-X、Cr(II)、Co(III)-X、Co(II)、Cu(II)、Mn(III)-X、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II)、Fe(III)-X、Ti(II)、Ti(III)-X、V(II)、V(III)-X、Ge(IV)-(X)₂ 及 Ti(IV)-(X)₂。
4. 如申請專利範圍第 3 項之催化劑，其中 M_1 及 M_2 在其餘出現時選自 Zn(II)、Cr(III)-X、Co(II)、Cu(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II)、

Fe(III)-X 及 V(II)。

5. 如申請專利範圍第 3 項之催化劑，其中 M_1 及 M_2 在其餘出現時選自 Zn(II)、Cr(III)-X、Co(II)、Mn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II) 及 Fe(III)-X。
6. 如申請專利範圍第 3 項之催化劑，其中 M_1 及 M_2 在其餘出現時選自以下中之任一者：Zn(II)、Mg(II)、Ni(II)、Co(II)、Co(III)-X 及 Ni(III)-X。
7. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 M_1 與 M_2 兩者均為 Ni(II)。
8. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 R_3 選自經取代或未經取代伸烷基及經取代或未經取代伸芳基，較佳經取代或未經取代伸苯基或伸聯苯基及經取代或未經取代伸丙基，諸如伸丙基或 2,2-二甲基伸丙基。
9. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 R_3 選自經取代或未經取代伸烷基、伸烯基、伸炔基、伸雜烷基、伸雜烯基、伸雜炔基、伸芳基及伸環烷基，較佳地， R_3 選自經取代或未經取代伸烷基、伸環烷基、伸雜烷基及伸芳基。
10. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 R_3 選自 2,2-二甲基伸丙基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2-$ 、伸苯基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、1,4-環己烷二基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ 或 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2-$ 。
11. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 R_3 選自 2,2-二甲基伸丙基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、

-CH₂C(CH₂C₆H₅)₂CH₂-、-CH₂CH₂CH(C₂H₅)-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-。

12. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 R₃ 選自 2,2-二甲基伸丙基、-CH₂C(CH₂C₆H₅)₂CH₂-、-CH₂C(C₂H₅)₂CH₂- 及 -CH₂CH₂CH(C₂H₅)-。
13. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 R₃ 為 2,2-二烷基伸丙基，例如 2,2-二甲基伸丙基。
14. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 R₃ 在兩次出現時相同。
15. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 E₁ 為 C 且 E₂ 為 O、S 或 NH，E₂ 較佳為 O。
16. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 E₃、E₄、E₅ 及 E₆ 為 NR₄。
17. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 R₄ 選自氫或視情況經取代烷基、烯基、炔基、雜烷基、雜烯基、雜炔基、芳基或雜芳基，諸如氫、甲基、乙基、苯甲基、異丙基、第三丁基、苯基或-CH₂-吡啶，R₄ 較佳為氫。
18. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 R₄ 在每次出現時相同。
19. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 E₃、E₄、E₅ 及 E₆ 相同，且較佳為 NH。
20. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 R₁ 選自氫、鹵化物、胺基、硝基、亞砷、磺醯基、亞磺酸酯、矽烷基、

矽烷基醚及視情況經取代烷基、烯基、芳基、雜芳基、烷氧基、芳氧基、芳硫基或烷硫基，諸如氫、 C_{1-6} 烷基（例如鹵烷基）、烷氧基、芳基、鹵化物、硝基、磺醯基、矽烷基及烷硫基，例如氫、第三丁基、異丙基、甲基、甲氧基、硝基、 SO_2CH_3 、三乙基矽烷基、鹵素或苯基。

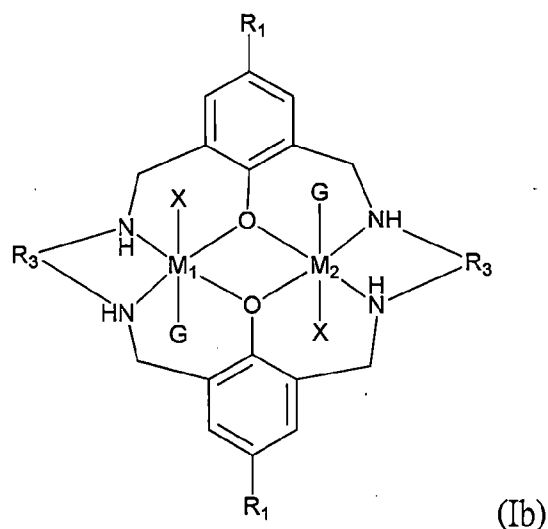
21. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 R_1 選自鹵化物、亞碲、矽烷基及視情況經取代烷基、雜芳基或烷氧基。
22. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 R_1 選自第三丁基、甲氧基、三乙基矽烷基、溴化物、 SO_2CH_3 或吡啶基。
23. 如申請專利範圍第 22 項之催化劑，其中 R_1 選自第三丁基或三乙基矽烷基。
24. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 R_1 在兩次出現時相同。
25. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 X 選自 $OC(O)R^x$ 、 OSO_2R^x 、 $OS(O)R^x$ 、 $OSO(R^x)_2$ 、 $S(O)R^x$ 、 OR^x 、亞膦酸酯、鹵化物、硝酸酯、羥基、碳酸酯、胺基、硝基、醯胺基及視情況經取代烷基、雜烷基（例如矽烷基）、脂環基、雜脂環基、芳基或雜芳基，較佳 $OC(O)R^x$ 、 OSO_2R^x 、 $OS(O)R^x$ 、 $OSO(R^x)_2$ 、 $S(O)R^x$ 、 OR^x 、鹵化物、硝酸酯、羥基、碳酸酯、胺基、硝基、醯胺基、烷基（例如分支鏈烷基）、雜烷基（例如矽烷基）、芳基或雜芳基，更佳 $OC(O)R^x$ 、 OR^x 、鹵化物、碳酸酯、胺基、硝基、烷基、芳基、雜芳基、亞膦酸酯或 OSO_2R^x 。
26. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 X 選自 $OC(O)R^x$ 、 OR^x 、鹵化物、碳酸酯、胺基、硝基、烷基、芳基、雜

芳基、亞膦酸酯或 OSO_2R^x 。

27. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 X 選自 OC(O)R^x 、 OR^x 、鹵化物、烷基、芳基、雜芳基、亞膦酸酯或 OSO_2R^x 。
28. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 X 為 OC(O)R^x 。
29. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 X 選自 OAc 、 O_2CCF_3 或 $\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{Cy}$ 。
30. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 X 在兩次出現時相同。
31. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 R^x 為視情況經取代烷基、烯基、炔基、雜烷基、芳基、雜芳基、環烷基或烷芳基。
32. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 R^x 選自氫或視情況經取代脂族基、鹵脂族基、雜脂族基、脂環基、雜脂環基、芳基、烷芳基或雜芳基，較佳視情況經取代烷基、烯基、雜烷基、芳基、雜芳基、環烷基或烷芳基。
33. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 R^x 選自視情況經取代烷基、烯基、雜烷基或環烷基。
34. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 R^x 選自視情況經取代烷基、雜烷基或環烷基。
35. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 R^x 為視情況經取代烷基。

36. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 R^1 在兩次出現時相同。
37. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 3 項中任一項之催化劑，其中 R_2 及 R_3 在每次出現時為氫。
38. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑，其中 R_1 在兩次出現時相同，且選自氫、鹵化物、胺基、硝基、亞砷、磺醯基、亞磺酸酯、矽烷基、矽烷基醚及視情況經取代烷基、烯基、芳基、雜芳基、烷氧基、芳氧基或烷硫基； R_2 為氫； R_3 在兩次出現時相同，且選自經取代或未經取代伸烷基及經取代或未經取代伸芳基； E_1 為 C 且 E_2 為 O； E_3 、 E_4 、 E_5 及 E_6 為 NR_4 ； R_4 為氫；各 X 相同，且選自 $OC(O)R^x$ 、 OR^x 、鹵化物、碳酸酯、胺基、硝基、烷基、芳基、雜芳基、亞膦酸酯或 OSO_2R^x ，各 R^x 相同且選自烷基、烯基、炔基、雜烷基、芳基、雜芳基或烷芳基；各 G（當存在時）相同且選自鹵化物、水、視情況經烷基、烯基、炔基、烷氧基、鹵素、羥基、硝基或腈取代之雜芳基；且 M_1 及 M_2 中之一者為 Ni(II) 或 Ni(III)-X，且其餘 M_1 或 M_2 選自 Mg(II)、Zn(II)、Cr(III)-X、Co(II)、Co(III)-X、Mn(II)、Ni(II)、Ni(III)-X、Fe(II) 及 Fe(III)-X，較佳地，其餘 M_1 或 M_2 選自 Mg(II)、Zn(II)、Ni(II) 及 Ni(III)-X。
39. 如申請專利範圍第 38 項之催化劑，其中 M_1 及 M_2 在兩次出現時均選自 Ni(II) 及 Ni(III)-X。
40. 如申請專利範圍第 38 項或第 39 項之催化劑，其中 R_1 為氫、鹵化物、矽烷基、矽烷基醚、磺醯基或視情況經取代烷基或烷氧基，較佳地，其中 G 不存在。

41. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑，其具有式 (Ib)：



其中：

R_1 在兩次出現時相同，且選自氫、鹵化物、胺基、硝基、亞砷、磺醯基、亞磺酸酯、矽烷基、矽烷基醚及視情況經取代烷基、烯基、芳基、雜芳基、烷氧基、芳氧基或烷硫基；

R_3 選自經取代或未經取代伸烷基、伸烯基、伸炔基、伸雜烷基、伸雜烯基或伸雜炔基、伸環烷基或伸芳基；

各 X 相同，且選自 $OC(O)R^x$ 、 OR^x 、鹵化物、碳酸酯、胺基、硝基、烷基、芳基、雜芳基、亞膦酸酯或 OSO_2R^x ， R^x 為烷基、烯基、炔基、雜烷基、芳基、雜芳基或烷芳基；

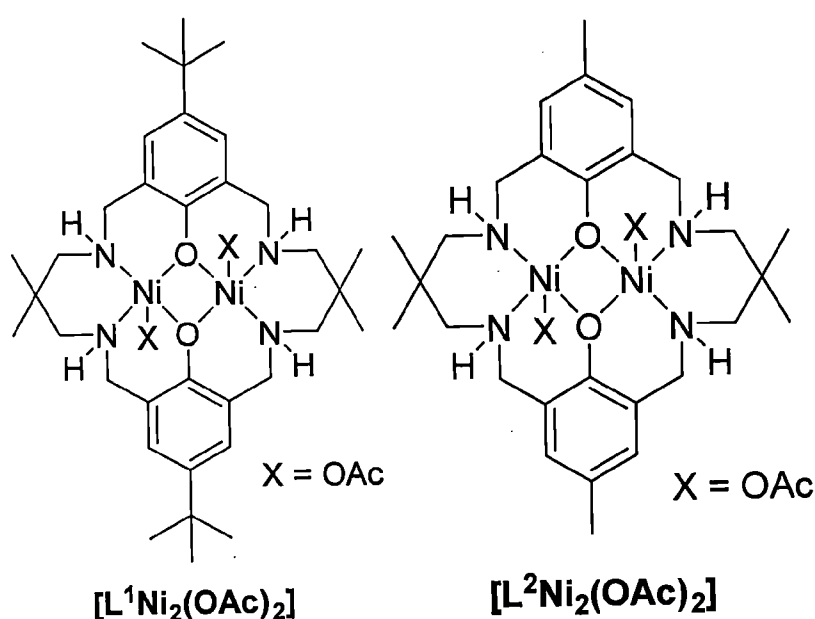
R^x 為烷基、烯基、炔基、雜烷基、芳基、雜芳基或烷芳基；

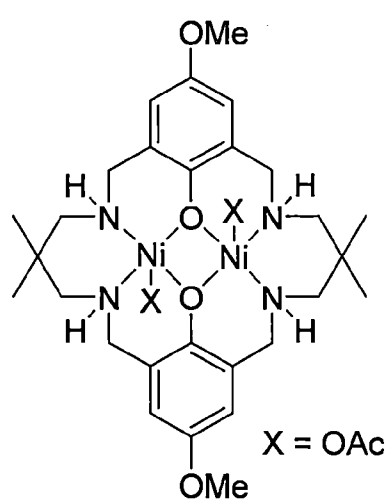
各 G (當存在時) 獨立地選自鹵化物；水；視情況經烷基、烯基、炔基、烷氧基、鹵素、羥基、硝基或腈取代之雜芳基；且

M_1 及 M_2 在一次出現時為 $Ni(II)$ 或 $Ni(III)-X$ ，且 M_1 或 M_2 在其餘出現時選自 $Mg(II)$ 、 $Zn(II)$ 、 $Cr(III)-X$ 、 $Co(II)$ 、 $Co(III)-X$ 、 $Mn(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Ni(III)-X$ 、

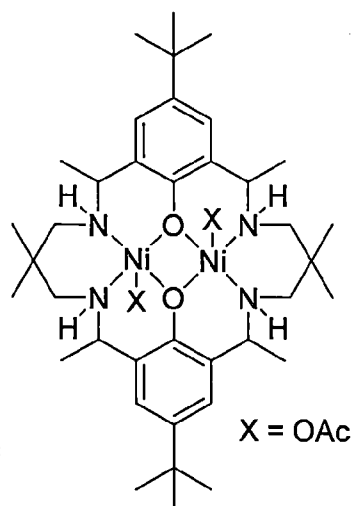
Fe(II)及 Fe(III)-X。

42. 如申請專利範圍第 41 項之催化劑，其中 R_1 為氫、鹵化物、矽烷基、矽烷基醚、磺醯基及視情況經取代烷基或烷氧基。
43. 如申請專利範圍第 41 項或第 42 項之催化劑，其中 R_3 選自伸丙基、2,2-二甲基伸丙基及經取代或未經取代伸苯基或伸聯苯基，較佳地， R_3 為經取代伸丙基，諸如 2,2-二(烷基)伸丙基。
44. 如申請專利範圍第 41 項或第 42 項之催化劑，其中 M_1 及 M_2 選自 Ni(II) 及 Ni(III)-X，較佳地， M_1 與 M_2 兩者均為 Ni(II)。
45. 如申請專利範圍第 41 項或第 42 項之催化劑，其中 X 為 $OC(O)R^x$ 、 OR^x 、鹵化物、烷基、芳基、雜芳基、亞膦酸酯或 OSO_2R^x ，較佳 $OC(O)R^x$ 。
46. 如申請專利範圍第 41 項或第 42 項之催化劑，其中 R^x 為烷基、烯基、炔基、雜烷基、芳基、雜芳基或烷芳基，較佳烷基。
47. 如申請專利範圍第 41 項或第 42 項之催化劑，其中 G 不存在。
48. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑，其具有以下式：

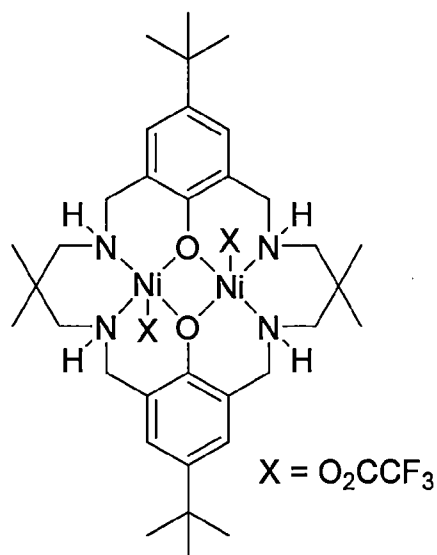




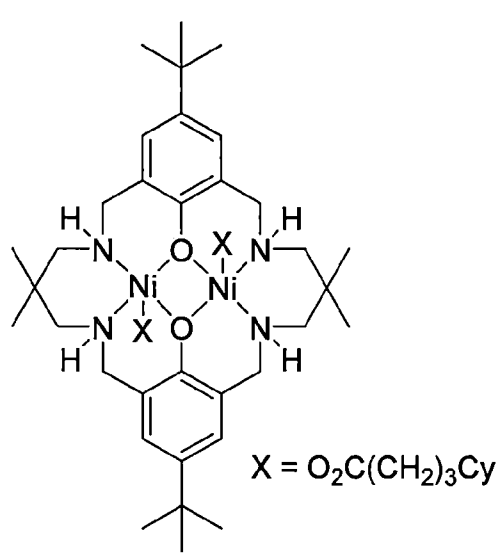
$[L^3Ni_2(OAc)_2]$



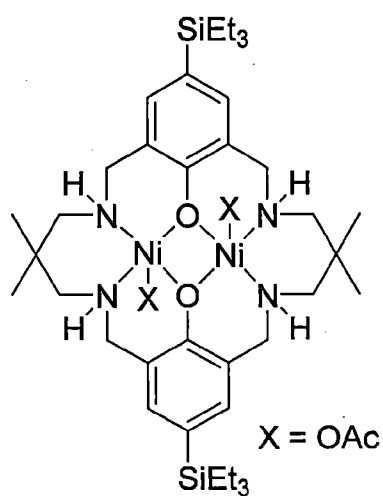
$[L^4Ni_2(OAc)_2]$



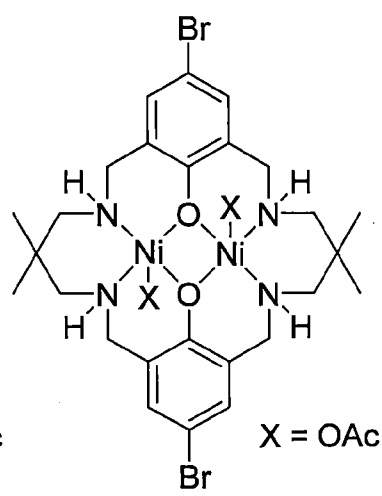
$[L^1Ni_2(O_2CCF_3)_2]$



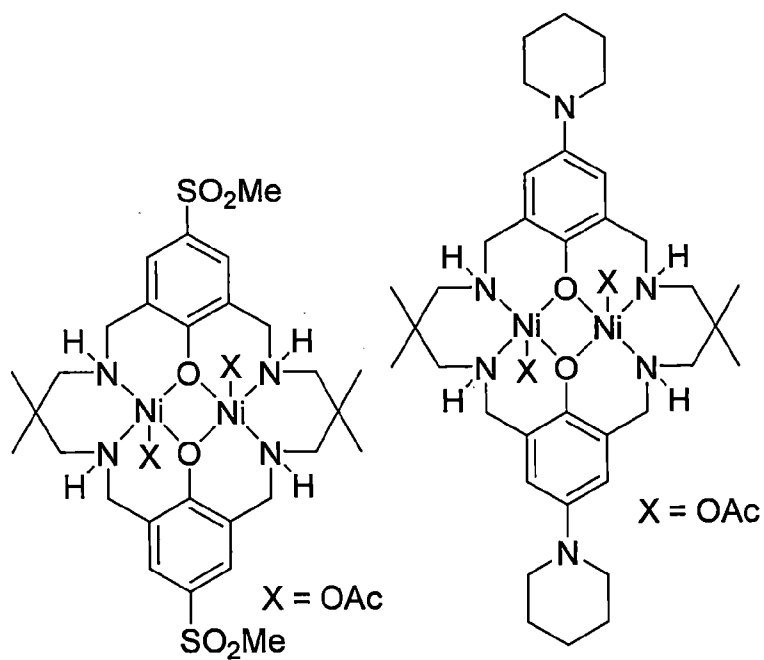
$[L^1Ni_2(O_2C(CH_2)_3Cy)_2]$



$[L^5Ni_2(OAc)_2]$

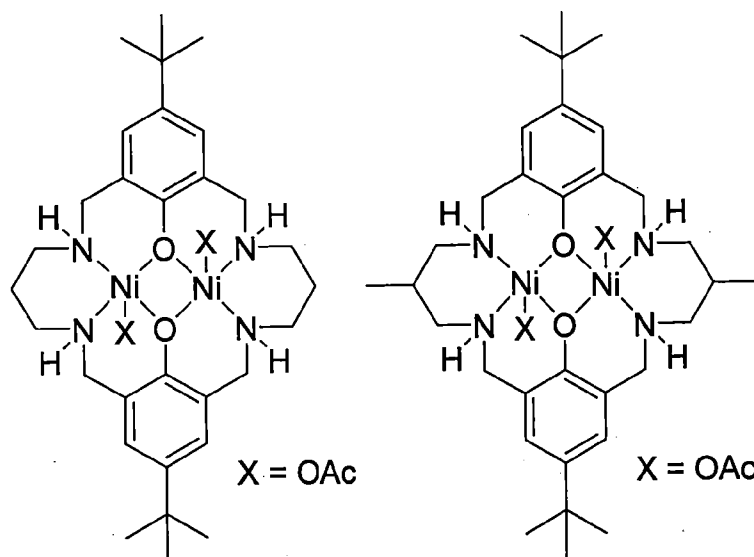


$[L^6Ni_2(OAc)_2]$



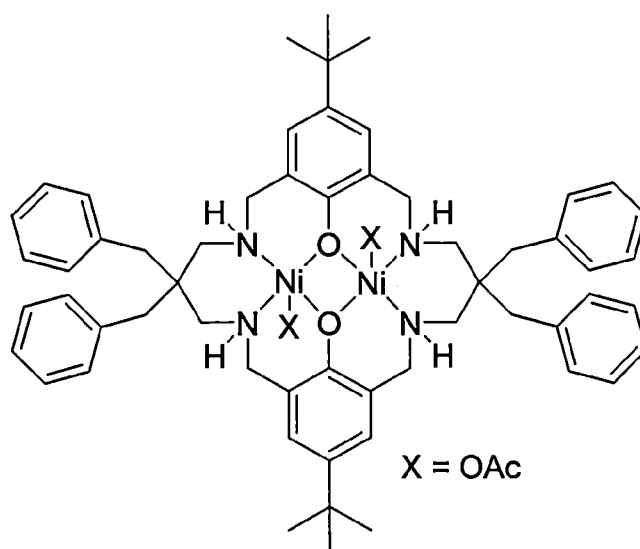
$[L^7Ni_2(OAc)_2]$

$[L^8Ni_2(OAc)_2]$

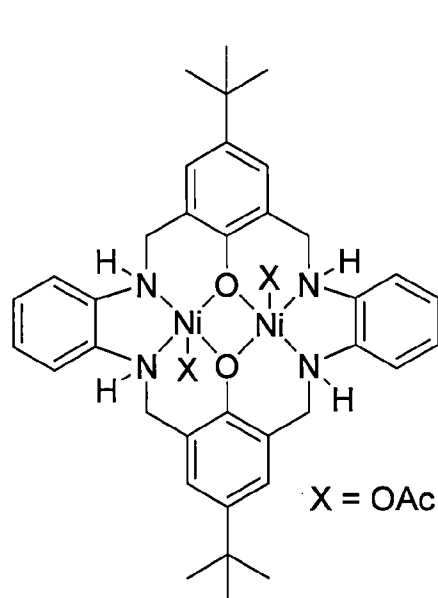


$[L^9Ni_2(OAc)_2]$

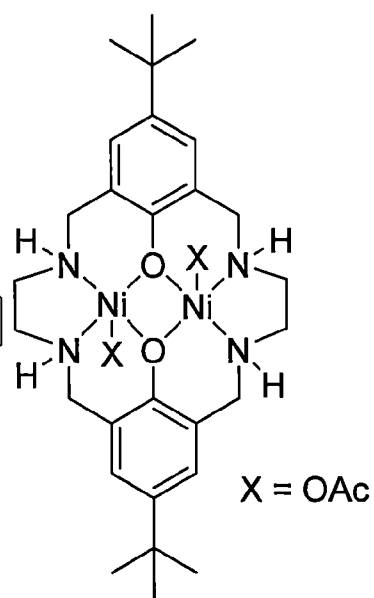
$[L^{10}Ni_2(OAc)_2]$



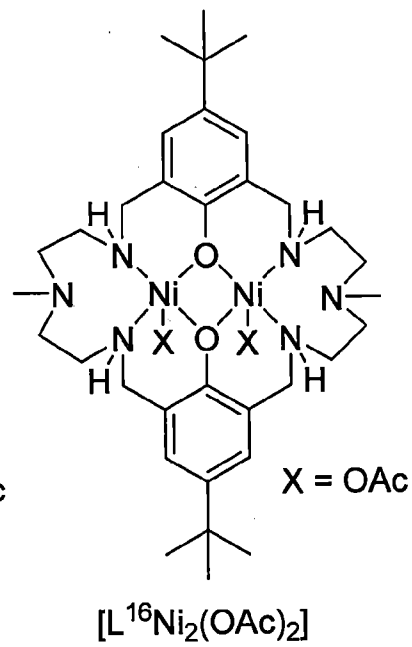
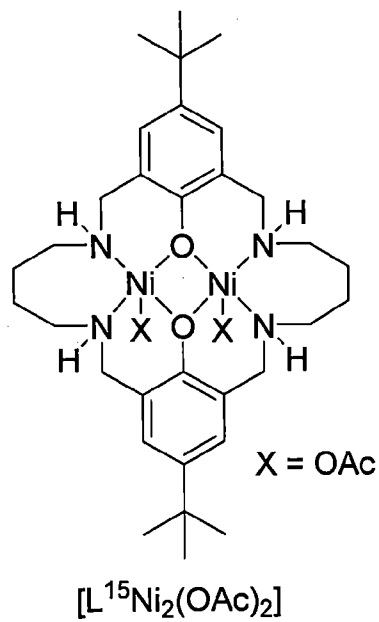
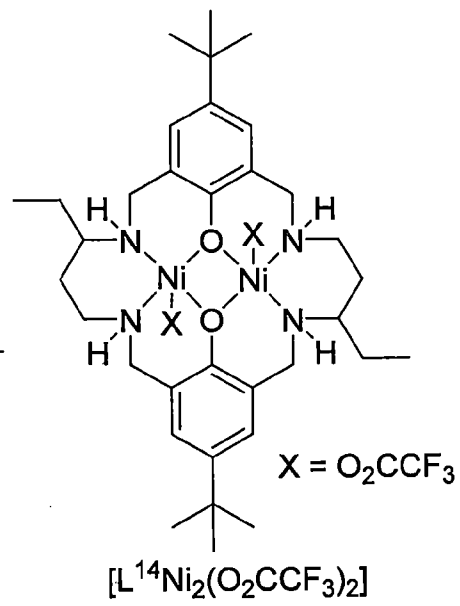
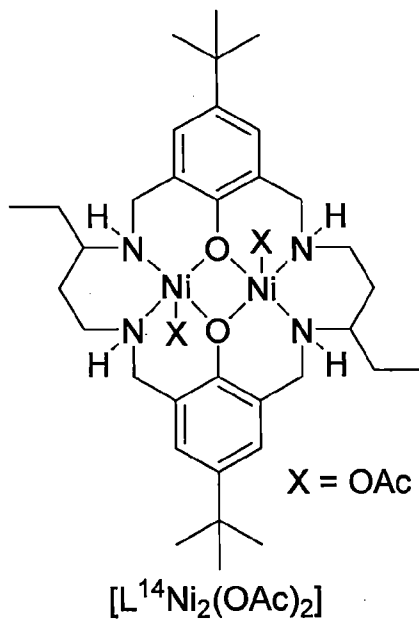
$[L^{11}Ni_2(OAc)_2]$

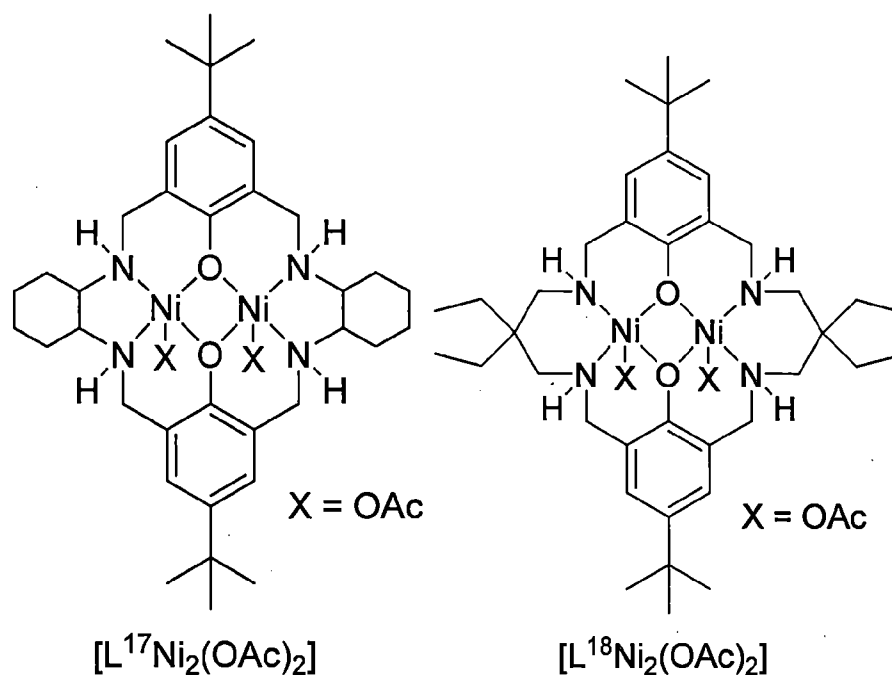


$[L^{12}Ni_2(OAc)_2]$



$[L^{13}Ni_2(OAc)_2]$





49. 一種方法，其用於使以下各者反應：

- a. 二氧化碳與環氧化物；
- b. 環氧化物與酸酐；及/或
- c. 交酯及/或內酯，

該反應在如申請專利範圍第 1 項至第 48 項中任一項之催化劑存在下進行，視情況，其中該方法在鏈轉移劑存在下進行。

50. 如申請專利範圍第 49 項之方法，其中該環氧化物為環氧乙烷、環氧丁烷、環氧丙烷或環氧環己烷，較佳環氧丙烷。

51. 如申請專利範圍第 50 項之方法，其中該催化劑為申請專利範圍第 48 項中定義之彼等催化劑中之任一者。

52. 如申請專利範圍第 49 項、第 50 項或第 51 項之方法，其中該方法在連續流反應器或分批反應器中進行。

53. 如申請專利範圍第 49 項第 50 項或第 51 項之方法，其中該反應在連續

流反應器中進行。

54. 一種如申請專利範圍第 49 項至第 53 項中任一項之方法之產物。
55. 一種催化劑、產物或方法，其實質上如參考實施例中之一或多者在上文中所定義。

圖式

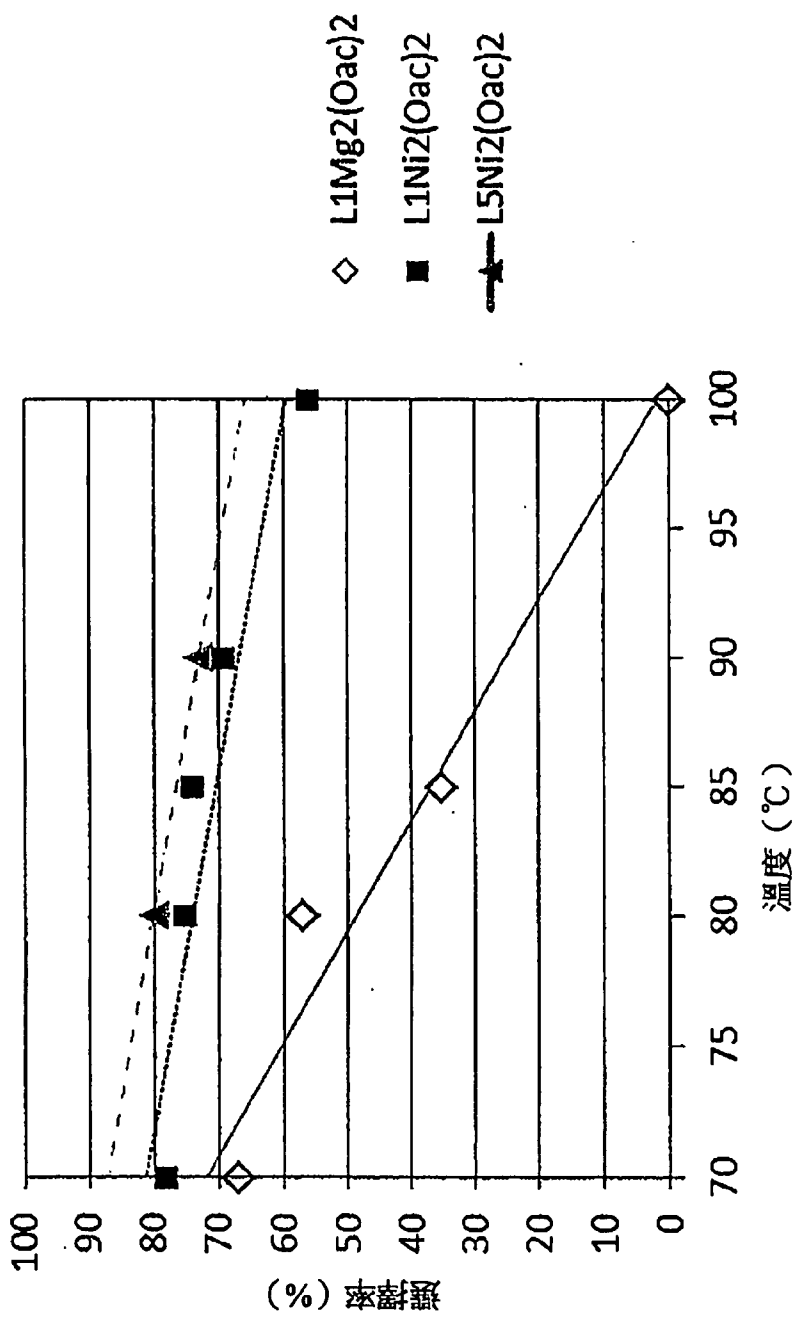


圖1

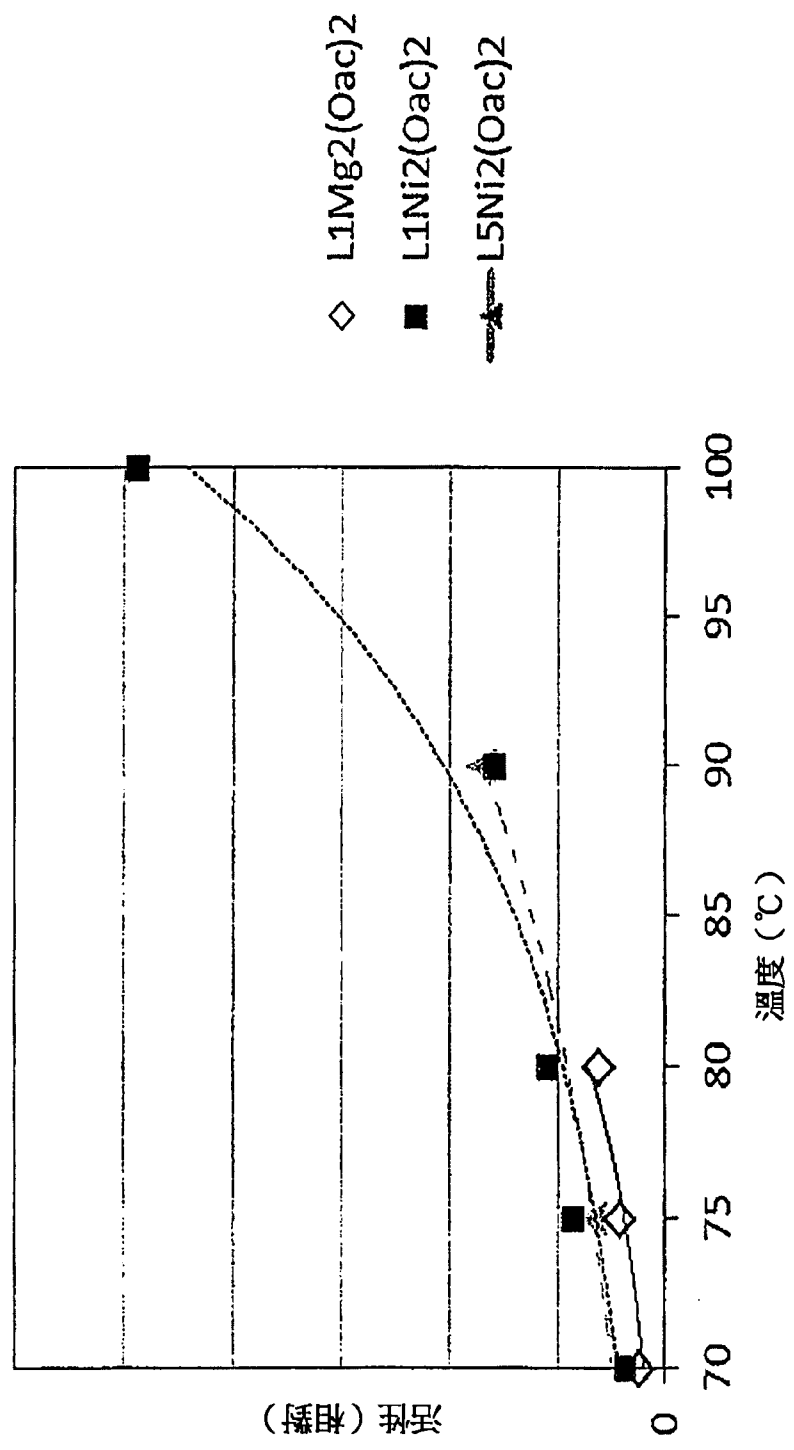


圖2

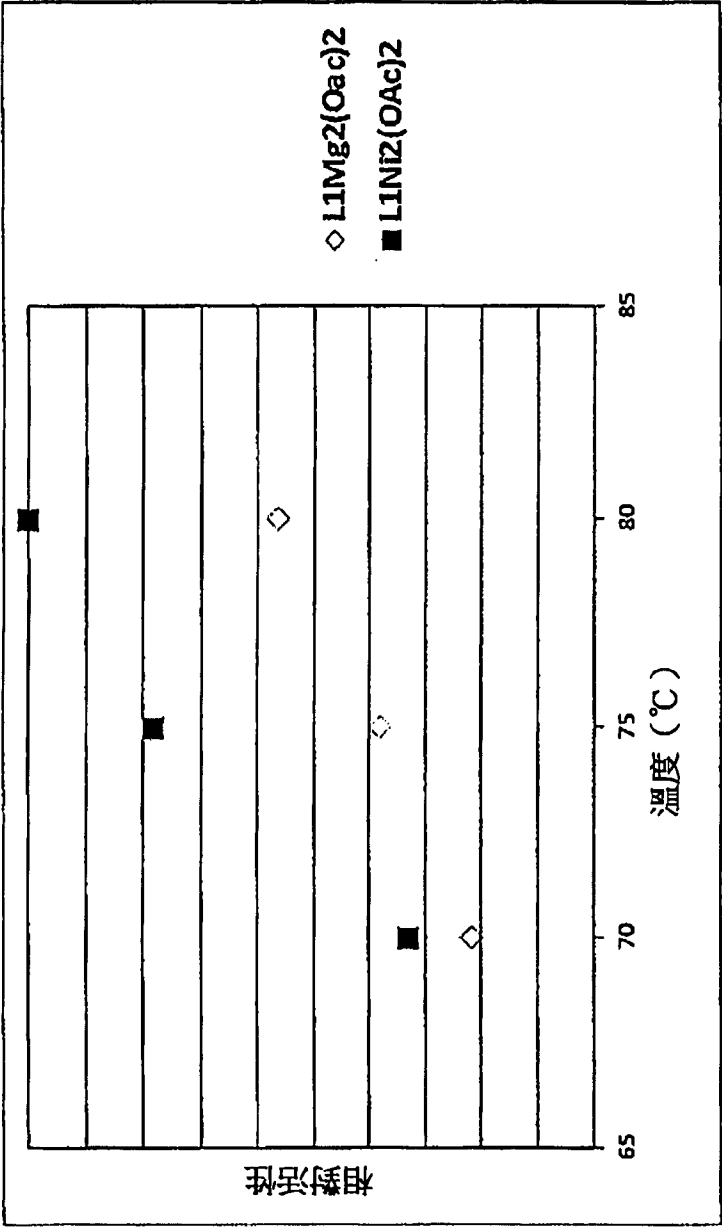


圖3